

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)



MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)[ISSUINGCOUNTRY] (19)【発行国】 Japan Patent Office (JP) 日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

Laid-open (Kokai) patent application number

(A)

(11)【公開番号】

特開2000-81734 (P 2000 - 81734A

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]

Unexamined-Japanese-Patent No. 2000-81734

(P2000-81734A)

(43)【公開日】

平成12年3月21日(200

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]

March 21, Heisei 12 (2000.3.21)

0.3.21

(54)【発明の名称】

マゼンタトナー

(54)[TITLE]

Magenta toner

(51)【国際特許分類第7版】

G03G 9/09

9/087

9/097 9/08

(51)[IPC]

G03G 9/09

9/087

9/097 9/08

[FI]

[FI]

G03G 9/08

361 331

346

371 374 331 346

G03G 9/08

371 374

【審査請求】 未請求 [EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

361

【請求項の数】

9

[NUMBEROFCLAIMS] 9

【出願形態】

OL

[Application form] OL

【全頁数】 17

[NUMBEROFPAGES] 17

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATIONNUMBER]



特願平10-252249

Japanese Patent Application No. 10-252249

(22)【出願日】

(22)[DATEOFFILING]

平成10年9月7日(1998.

September 7, Heisei 10 (1998. 9.7)

9.7)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[IDCODE]

000001007

000001007

【氏名又は名称】

Canon Inc.

キヤノン株式会社

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都大田区下丸子3丁目30

番2号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 吉▲崎▼ 和已

Kazuki Yoshizaki

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 神林 誠

Makoto Kanbayashi

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都大田区下丸子3丁目30 番2号 キヤノン株式会社内

(74)【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【識別番号】

[IDCODE]

100096828

100096828

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

03/03/13

2/62

(C) DERWENT



【氏名又は名称】

渡辺 敬介 (外1名) Keisuke Watanabe

(et al.)

【テーマコード (参考)】

2H005

2H005

【Fターム(参考)】

2H005 AA01 AA08 AA21 CA08 CA30 CB07 DA02 DA04 EA05 **EA10**

[F term (reference)]

[Theme code (reference)]

2H005AA01AA08AA21CA08CA12CA21CA25C CA12 CA21 CA25 CA26 CA28 A26CA28CA30CB07DA02DA04EA05EA10

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【課題】

良好な色相を示し、優れた色再 現性を有し、高温高湿環境下で のトナーの摩擦帯電量の低下が 抑制され、かつ、低温低湿環境 下での摩擦帯電量の過大が抑制 され、耐光性に優れた画像を形 成することが可能なマゼンタト ナーを提供することにある。

【解決手段】

少なくとも結着樹脂及びマゼン タ着色剤を含有するマゼンタカ ラートナー粒子を有するマゼン タトナーにおいて、該結着樹脂 は、酸価が2~25mgKOH /g であるポリエステル樹脂で あり、該マゼンタ着色剤は、β ーナフトール誘導体の化合物で あり、該マゼンタカラートナー 粒子に、平均一次粒子径0.0 $1 \sim 2 \mu m$ の疎水化処理された 酸化チタン微粉体又は酸化アル ミニウム微粉体が外添されてお り、該マゼンタトナーは、重量 平均粒径が 3 ~ 1 5 μ m である

[SUBJECT]

A magenta toner is provided which shows a favorable color phase, has an outstanding color reproduction property, suppresses reduction of the friction electrical charging amount of the high-humidity/temperature toner in environment, and suppresses the fault size of the friction electrical charging amount in a lowhumidity/temperature environment, and can form the image excellent in the light resistance.

[SOLUTION]

In the magenta toner which has the magenta color-toner particle which contains binder resin and a magenta coloring agent at least, this binder resin is a polyester resin whose acid value is 2 to 25 mgKOH/g.

This magenta coloring agent is the compound of a (beta) - naphthol derivative.

The hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or aluminum oxide fine powder of average primary particle diameters of 0.01 to 2 micrometers is added externally by this magenta color-toner particle, the weightedmean particle size of this magenta toner is 3 to 15 micrometer.

It is characterized by the above-mentioned.



ことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

少なくとも結着樹脂及びマゼン タ着色剤を含有するマゼンタカ ラートナー粒子を有するマゼン タトナーにおいて、

該結着樹脂は、酸価が2~25 mgKOH/gであるポリエス テル樹脂であり、該マゼンタ着 色剤は、下記式(I)

【化1】

[CLAIM 1]

In the magenta toner which has the magenta color-toner particle which contains binder resin and a magenta coloring agent at least, this binder resin is a polyester resin whose acid value is 2 to 25 mgKOH/g.

This magenta coloring agent is the following formula (I).

[COMPOUND 1]

(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は、 OCH_3 , ハロゲン基, H, OH, NO_2 , OC_2H_5 , アルキル基, NH_2 , N (CH_3) $_2$, $NHCOCH_3$ のいずれかを示す。)で示

該マゼンタカラートナー粒子 に、平均一次粒子径0.01~ 2μ mの疎水化処理された酸化

される化合物であり、

(In the Formula, R1, R2, R3, and R4 show N (CH3)2 or NHCOCH3 [OCH3, a halogen group, H, OH and NO2, OC2H5, an alkyl group, NH2, and].)

It is the compound shown now.

The hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or aluminum oxide fine powder of average primary particle diameters of 0.01 to 2 micrometers is added externally by this magenta color-toner particle, the weighted-mean particle size of this magenta toner is 3 to

(I)



チタン微粉体又は酸化アルミニ 15 micrometer. ウム微粉体が外添されており、 該マゼンタトナーは、重量平均 粒径が $3 \sim 15 \mu$ mであること を特徴とするマゼンタトナー。

The magenta toner characterized by the abovementioned.

【請求項2】

該マゼンタ着色剤が下記式(I 1)

[CLAIM 2]

This magenta coloring agent is followingformula (II).

【化2】

[COMPOUND 2]

(I)

(式中、 R_1 , R_2 =OCH₃、 R_3 , R₄=OCH₃ もしくはC1を示 す。)で示される化合物である請 求項1に記載のマゼンタトナ

(In the Formula, R1, R2=OCH3, R3, R4=OCH3, or Cl is shown.)

The magenta toner of Claim 1 which is the compound shown here.

【請求項3】

該マゼンタ着色剤が下記式(I II)

[CLAIM 3]

This magenta coloring agent is followingformula (III).

【化3】

[COMPOUND 3]

1に記載のマゼンタトナー。

で示される化合物である請求項 The magenta toner of Claim 1 which is the compound shown here.

【請求項4】

該マゼンタ着色剤が下記式(I V)

[CLAIM 4]

This magenta coloring agent is the following formula (IV).

【化4】

[COMPOUND 4]

$$\begin{array}{c|c}
O \\
NH \longrightarrow \\
NH \longrightarrow \\
N \\
OH \longrightarrow H_3CO \longrightarrow \\
CI \\
C \longrightarrow \\
OCH_3
\end{array}$$
(IV)

1に記載のマゼンタトナー。

で示される化合物である請求項 The magenta toner of Claim 1 which is the compound shown here.

【請求項5】

[CLAIM 5]

03/03/13

6/62

(C) DERWENT



該疎水化処理された酸化チタン 微粉体又は酸化アルミニウム微 粉体は、平均一次粒子径が0. $0.1 \sim 0.2 \mu \text{ m}$ であることを 特徴とする請求項1乃至4のい ずれかに記載のマゼンタトナ

A magenta toner in any one of Claim 1 thru 4, in which the average primary particle diameter of this hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or aluminum oxide fine powder is 0.01 to 0.2 micrometer.

A magenta toner in any one of Claim 1 thru 5, in

which 1 to 15 weight-parts of this magenta

coloring agent shown by the formula(I) are

contained in 100 weight-parts of this binder

【請求項6】

該結着樹脂100重量部に対し て、式(I)で示される該マゼ ンタ着色剤が1~15重量部含 有されていることを特徴とする 請求項1乃至5のいずれかに記 載のマゼンタトナー。

resin.

[CLAIM 6]

[CLAIM 7] A magenta toner in any one of Claim 1 thru 6, in which this magenta toner has a negative charge.

【請求項7】

該マゼンタトナーは、負帯電性 を有することを特徴とする請求 項1乃至6のいずれかに記載の マゼンタトナー。

【請求項8】

該マゼンタトナーは、さらに芳 香族カルボン酸誘導体の金属化 合物を含有していることを特徴 とする請求項1乃至7のいずれ かに記載のマゼンタトナー。

[CLAIM 8]

A magenta toner in any one of Claim 1 thru 7, in which this magenta toner is further containing the metallic compound of an aromatic carboxylic acid derivative.

【請求項9】

該芳香族カルボン酸誘導体の金 属化合物は、無色、白色又は淡 色である請求項8に記載のマゼ ンタトナー。

[CLAIM 9]

The metallic compound of this aromatic carboxylic acid derivative is the magenta toner of Claim 8 which is the achromatism, white, or a light color.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

[0001]

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、

This invention relates to the magenta toner

03/03/13

7/62

[TECHNICAL FIELD]

(C) DERWENT



静電印刷、トナージェット方式 used by electrophotography, an electrostatic 記録などに適用されるマゼンタ トナーに関する。

[0002]

[0002]

【従来の技術】

昨今のパーソナル・ユーザーを 対象としたコンピューター機器 の低価格化に伴い、映像による 情報伝達機構もビジュアルな世 界からフルカラーによる映像コ ミュニュケーションが幅広く浸 透しつつある。この様なニーズ の元、出力手段の一つであるプ リンターや複写機の如き画像形 成装置においても低級機市場を 中心にフルカラー化が急速に進 んでおり、一般ユーザーにおい てもカラー画像がより身近なも、 のとなりつつある。

[0003]

この様なフルカラーによる出力 機器としては一般的に、熱転写 方式、インクリボン方式、イン クジェット方式といった数多く の方法があるが、全体としては 電子写真方式によるものが大多 数を占めている。一般に電子写 真方式は光導電性物質を利用し 種々の手段により感光体上に電 気的潜像を形成し、次いで該潜 像をトナーを用いて現像し、必 要に応じて紙の如き転写材にト ナー画像を転写した後、加熱、 加圧、加熱加圧或いは溶剤蒸気 により定着し、カラー画像を得 るものである。

 $[0\ 0\ 0.4]$

[PRIOR ART]

system recording, etc.

While lowering the cost of an apparatus of a computer whose object is today's personal user, the video communication by the full-color is spreading broadly from the world where a communication-of-information mechanism with video is also visual.

recording, an electrostatic printing, toner jet

Also in an image forming device like the printer which is the one of output means, or a copying machine, full-color-ization is progressing quickly centering on the lower machine commercial scene under such needs, also in a general user, a color image is becoming more familiar.

100031

As an output apparatus by such full-color, there are many methods, such as a thermal-transfer system, an inked-ribbon system, and an inkjet system, generally.

However, that which depends as whole electrophotography system а accounts for the large majority.

Generally, the electrophotography system utilizes a photoconductive material and forms an electric latent image on a photoreceptor by various means, subsequently, this latent image is developed using a toner, after transferring a toner image to a transfer material such as paper it fixes with heating, required, а or solvent pressurization, heating-pressing, vapor, a color image is obtained.

[0004]



フルカラーの場合は、色材の3 原色であるイエロートナー、マ ゼンタトナー及びシアントナー の3色の有彩色トナー又はそれ に黒色トナーを加えた4色のト ナーを用いて色の再現を行うも のである。例えば、原稿からの 光をトナーの色と補色の関係に ある色分解光通過フィルターを 通して光導電層上に静電潜像を 形成する。次いで現像工程及び 転写工程を経てカラートナーは 支持体に保持される。次いで前 述の工程を順次複数回行い、レ ジストレーションを合わせつ つ、同一支持体上にカラートナ ーは重ね合わされ、定着によっ て最終のフルカラー画像が得ら れる。

[0005]

近年、フルカラー画像において は、高画質化、高精細化への要 求はますます高まりつつある。 印刷を見なれた一般ユーザーに とっては、フルカラー複写画像 はまだまだ満足できるレベルで はなく、より印刷に近づいたレ ベル、より写真に近づいたレベ ルを望んでいる。すなわち、複 写画像における広い画像面積で のベタ画像の均一性、ハーフト ーン画像の均一性、高濃度から 低濃度までの広いダイナミック レンジの実現が望まれ、高画像 濃度出力を可能とするトナー, 印刷並の色調のトナー、OHP 透明性(光透過性)に優れたト ナー及び耐光性に優れたトナー の開発が急務となってきた。

[0006]

When it is a full-color, using a three-color chromatic-color toner of a yellow toner, a magenta toner, and a dicyanogen toner which are the three primary colors of a color material, or a four-color toner to which black toner was added, a color is reproduced.

For example, an electrostatic latent image is formed on a photoconductive layer through the color separation light passing-through filter which has the relation of the color and complementary color of a toner in the light from a document.

Next, passing through the image development process and transfer process, color toner is maintained at a support body.

Next, carrying out the above-mentioned process several times, adjusting to registration, above the same support body, a color toner is laminated and the last full-color image is acquired by fixation.

[0005]

In recent years, in a full-color image, the request to high-resolution and high-definitionizing is increasing more and more.

For the generally user who got used to looking at printing, full-color reproduction image

is still not a satisfying level, and the level which approximated printing more, and the level which approximated the photograph more is desired. That is, in a large image area in a reproduction image, the uniformity of the contact print image and the uniformity of a half-tone image implementation of large dynamic range from a high concentration up to low concentration are desired.

Development of a toner which enables a high image-density output, a toner of about the same color tone as printing, and a toner excellent in OHP transparency and light resistance is a pressing need.

[0006]



従ってトナーに用いられる着色 剤としても、当然、着色力が高 く、色の鮮明性及び透明性に優 れ、かつ耐光性にも優れ、加え て、樹脂中の分散性にも優れた 着色剤が強く望まれているのが 実状である。

[0007]

一方でカラー複写機がコントロ ーラーを介してコンピューター と接続され、高品位カラープリ ンターとして使われるケースが 増加するにつれて、システム全 体を色管理するカラーマネージ メントシステムが提案される様 になってきた。その結果特定の ユーザーにおいては、電子写真 方式のカラー複写機で出力され る出力画像がプロセスインキを ベースとした印刷の出力画像と 色味の点で一致することを強く 望む様になり、プロセスインキ と同様の色調を有するトナーと いうものも要求される様になっ てきた。

[0008]

これまでマゼンタトナー用顔料 としてはいくつか提案されてい るが、色の鮮明性と透明性に優 れ、かつ耐光性にも優れるとい う点でキナクリドン系の顔料が 広く用いられてきた。

[0009]

特開昭49-27228、特開昭57-54954及び特開平1-142559号公報等は、2,9-ジメチルキナクリドンを単独で含有したトナーを開示している。このトナーは、確か

Therefore, naturally also as a coloring agent used for a toner, a coloring power is high, and it excels in the clearness property and transparency of a color, and it excels also in light resistance, inn addition, the actual condition is that a coloring agent excellent also in the dispersibility in a resin is desired strongly.

[0007]

On the other hand, a color copying machine is connected with a computer via a controller, and as the cases where it is used as a high quality color printer increase, the color management system which does color management of the whole system has come to be proposed.

As a result, in a specific user, it is strongly desired that the output image that is output with the color copying machine of the electrophotography system uses process ink as a base and corresponds in respect of the output image and color of printing, and a toner that has a color tone similar to process ink is required.

[8000]

Some are proposed as a pigment for magenta toners until now.

However, it excels in the clearness property and transparency of a color, and the pigment of a quinacridone type has been widely used in that it excels also in light resistance.

[0009]

Unexamined-Japanese-Patent No. 49-27228, Unexamined-Japanese-Patent No. 57-54954, Unexamined-Japanese-Patent No. 1-142559 gazette, etc. are indicating the toner which contained 2,9-dimethyl quinacridone independently.

Undoubtedly, this toner has excellent light



に耐光性には優れているものの、十分に鮮やかなマゼンタトナーとは言い難かった。

[0010]

特開昭 6 4 - 9 4 6 6 号公報は、キナクリドン系顔料とキサンテン系染料またはキサンテン系染料をレーキ化した顔料をした顔料をしたったがもとしたっといるが得られているが変化し、色が変化し、色が変化し、色が変化し、で表分な鮮やが変化し、色が変化し、色が変化し、で表分ながあった。

[0011]

特開平1-154161号公報は、マゼンタトナーの透明性を向上させようとして、平均粒径が 0.5μ m以下のキナクリボン系顔料を用いることを開示している。トナーの透明性は散れている。トナーの透明性は散散によって横脂、そして樹脂への決まるものであって、必ずしも透明性の高いマゼンタトナーは得られていなかった。

[0012]

一方で、フルカラー画像の場合は、色材の3原色であるイエー、マゼンタトナー、アントナーの3色の有彩色を加たとれた4色のトナーで色再現するものであり、目的とする色調のの像を得るためには、他色とのが重要であり、マゼンタトナーの色調を若干変えようという試みもなされている。

resistance.

However, it could not be considered toner with sufficiently vivid magenta toner.

[0010]

Unexamined-Japanese-Patent No. 64-9466 gazette combines the pigment which lake-ized the quinacridone type pigment, the xanthene type color, or the xanthene type color, it is indicating that the vividness of a toner tended to be improved.

Vividness with this still sufficient toner was not obtained, a color changes, there was a trouble of discoloring if an image is left for a long time.

[0011]

Unexamined-Japanese-Patent No. 1-154161 gazette tends to improve the transparency of a magenta toner, and is indicating using the quinacridone type pigment whose mean particle diameter is 0.5 micrometer or less.

The transparency of a toner is a pigment and a resin, and it decides "Resemble the dispersion method to a resin to that extent.", comprised such that the high transparency magenta toner was not necessarily obtained.

[0012]

When it is a full-color, using a three-color chromatic-color toner of a yellow toner, a magenta toner, and a dicyanogen toner which are the three primary colors of a color material, or a four-color toner to which black toner was added, a color is reproduced.

In order to acquire the image of the target color tone, balance with another color is important.

The trial in which the color tone of a magenta toner will be changed a little is also made.



[0013]

[0014]

しかしながら、2,9-ジメチルキナクリドンを単独で用いた時よりも全体として赤味の方向へ色味はシフトしているものの、オフセット印刷用のマゼンタインキの色相と比較すると青味が強く、改善すべき点が多く残されていた。

$[001^{\circ}5]$

一方で、トナー中に存在する着 色剤の分散性向上を目的とした 検討も多くなされている。

[0016]

特開昭61-117565号公報及び特開昭61-15605 4号公報は、溶剤に結着樹脂, 着色剤及び荷電制御剤など除る らかじめ溶解し、該溶剤を除し、 しトナーを得る方法を開示しているが、これらは荷電制御及び が難しの制御が難しいるといるが 分散性の制御品であるトナーのびに 残存し好ましくない臭気を与え

[0013]

For example, Examined Japanese Patent No. 63-18628 gazette is indicating the mixture of the compound which contains two sorts of substituted quinacridones, it is describing that the mixed crystal of 2,9-dimethyl quinacridone and a unsubstituted quinacridone is used for Unexamined-Japanese-Patent No. 62-291669 gazette as a coloring agent for magenta, it has the target color phase, and it proposes as a coloring agent aiming also at improvement of the friction charging property of a toner.

[0014]

However, the color shifts in the direction of red tinge as a whole more than when 2,9-dimethyl quinacridone is used independently.

However, compared with the color phase of the magenta ink for offset printings, blueness was strong and many points which should be improved remained.

[0015]

On the other hand, many examinations for the dispersion disposition top of the coloring agent which exists in a toner are also made.

[0016]

Unexamined-Japanese-Patent No. 61-117565 gazette and Unexamined-Japanese-Patent No. 61-156054 gazette dissolve beforehand binder resin, a coloring agent, a charge controlling agent, etc. in a solvent, the method of removing this solvent and obtaining a toner is indicated. However, it has problems such as that dispersible control of a charge controlling agent is difficult for these, and that solvent remains in the toner that is the final product and gives an undesirable odor.



る事の如き問題点を有してい る。

[0017]

特開昭61-91666号公報は、ハロゲン系溶剤を用いたトナー製造方法を開示しているが、この製造方法は、ハロゲン系溶剤が強い極性を有しているため、使用される着色剤が制限されるという不具合を有している。

[0018]

特開平4-39671号公報, 特開平4-39672号公報及 び特開平4-242752号公 報は、ニーダー中で加熱及び加 圧を加えながらトナーを製造す る方法を開示しているが、該方 法はなるほど着色剤の分散には 好ましいが、トナーを構成する 結着樹脂の分子鎖が強力な混練 負荷によって切断され、高分子 中の部分的低分子量化が促進さ れることになる。そのため定着 工程での高温オフセットが発生 しやすくなる。とりわけフルカ ラー複写においては、3色又は 4色のトナーが層状に積層され たものを定着するため、耐高温 オフセットのラチチュードは自 黒トナーの場合よりははるかに きびしく、高分子中のわずかな 分子切断が容易に高温オフセッ トを生ずる原因となる。

[0019]

特開平5-34978号公報は、樹脂と顔料の水性プレスケーキとを混練機に仕込み、加熱混練して顔料の樹脂への分散を

[0017]

Unexamined-Japanese-Patent No. 61-91666 gazette is indicating the toner manufacturing method which used the halogen type solvent. However, since this manufacturing method has the polarity with a strong halogen type solvent, it has the fault that the coloring agent used is limited.

[0018]

Unexamined-Japanese-Patent No. 4-39671 gazette, Unexamined-Japanese-Patent No. 4-39672 gazette, and Unexamined-Japanese-Patent No. 4-242752 gazette are indicating the method of manufacturing a toner, applying a heating and pressurization in a kneader. However, this method is desirable to a dispersion of a coloring agent indeed. However, the molecular chain of the binder resin which constitutes a toner is cut by the forceful mixing load, the partial low-molecule quantification in a polymer will be promoted.

Therefore, it becomes easy to produce a high temperature offset in a fixing process.

Since the toner of a three color or four colors is

Since the toner of a three color or four colors is especially fixed in full-color reproduction in that which was laminated in layers, the latitude of a high-temperature-resistance offset is much more severe than in the case of a monochrome toner

the slight molecule cutting in polymer becomes the cause which produces a high temperature offset easily.

[0019]

Unexamined-Japanese-Patent No. 5-34978 gazette prepared a resin and the aqueous presscake of a pigment to the kneading machine, carried out heating mixing, and attains the dispersion to the resin of a pigment.



達成しているが、該方法はなる ほど顔料の分散には好ましい が、トナーの色味及び色再現性 をも考慮した顔料については一 切ふれていない。

[0020]

また、一般に現像剤がトナーと キャリアとからなる二成分系現 像剤を使用する場合は、キャリアとの摩擦によってトナーを 要の帯電量及び帯電極性に帯電 世しめ、静電引力を利用して帯電 電荷像を現像するものである。 従って良好な可視画像を得るを めには、主としてトナーの摩擦 帯電性が良好であることが必要 である。

[0021]

今日上記の様な問題に対して、 キャリアコア材、キャリアコート材の探索やコート量の最適 化、或はトナーに加える電荷制 御剤、流動性付与剤の検討、更 には母体となるバインダーの改 良の如き現像剤を構成する材料 において優れた摩擦帯電性を達 成すべく多くの研究がなされて いる。

[0022]

近年、複写機又はプリンターの 高精細、高画質化の要求に応え るべく、当該技術分野では、カ ラートナーの粒径を細かくして 高画質カラー化を達成しようと いう試みがなされている。トナーの粒径が細かくなると単位重 量当りの表面積が増え、トナーの 電量が大きくなる傾向にあ り、画像濃度薄や、耐久劣化が However, this method is desirable to a dispersion of a pigment indeed.

However, the pigment which also considered the color and the color reproduction property of a toner is not described at all.

[0020]

Moreover, when using the two-componentsystem developing agent with which a developing agent generally consists of a toner and a carrier, by the friction with a carrier, required electrical charging amount and the electrical charging polarity are made to charge a toner, and an electrostatic image is developed using an electrostatic attraction.

Therefore, in order to obtain a favorable visible image, it is necessary that the friction charging property of a toner is mainly favorable.

[0021]

Examination of the electric-charge controlling agent added to retrieval of a carrier core material and a carrier coat material, an optimization of a coat amount, or a toner to the problems above today, and the fluid providing agent.

Furthermore, a lot of research is made that the friction charging property which was excellent in the material which constitutes a developing agent like improvement of the binder used as a base should be attained.

[0022]

In said technical specialty, the trial in which the particle size of a color toner will be made small and high-resolution coloration will be attained is made in order to meet the high-definition of a copying machine or a printer, and the request of high-resolution in recent years.

If the particle size of a toner becomes small, the surface area per unit weight will increase, and it is in the inclination for the electrical charging amount of a toner to become larger.

It becomes easy to produce a light image density and durable deterioration.



発生しやすくなる。加えて、トナーの帯電量が大きいために、トナー粒子同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じやすい。

In addition, since the electrical charging amount of a toner is large, the adhesion of toner particles is strong and a fluidity reduces, it is easy to produce a problem in the tribo providing to stability and the replenishment toner of toner replenishment.

[0023]

さらに、カラートナーの場合は、 磁性体やカーボンブラックの如き黒色の導電性物質を含まない ので、帯電をリークする部分が なく一般に帯電量が大きくなる 傾向にある。この傾向は、特に 負帯電性能の高いポリエステル 系バインダーを使用した時に、 より顕著である。

[0024]

特にカラートナーにおいては、 下記に示すような特性が強く望 まれている。

- (1)定着したカラートナーは、 光に対して乱反射して、色再現 を妨げることのないように、ト ナー粒子の形が判別できないほ どのほぼ完全溶融に近い状態と なることが重要である。
- (2) そのトナー層の下にある 異なった色調のトナー層を妨げ ない透明性を有するカラートナ ーであることが重要である。
- (3)構成する各カラートナー はバランスのとれた色相及び分 光反射特性と十分な彩度を有し ていることが重要である。

[0025]

03/03/13

このような観点から多くの結着 樹脂に関する検討がなされてお り、上記の特性を満足するカラ ートナーが待望されている。今

[0023]

Furthermore, since neither a magnetic substance nor a black electroconductive material like carbon black is included, the case of a color toner is in the inclination for there to be no part which leaks electrical charging and for the electrical charging amount to become larger generally.

This inclination is more remarkable when the high polyester type binder of especially negative electric ability is used.

[0024]

Especially in the color toner, a property as shown below is desired strongly.

(1)

The irregular reflection of the color toner which fixed is carried out to a light, it is important that it will be in the state almost near full melting to the extent that the form of a toner particle cannot be distinguished so that color reproduction may not be barred.

(2)

It is important that it is the color toner which has the transparency which does not bar the toner layer of a different color tone under the toner layer.

(3)

It is important that each color toner to compose has a well-balanced color phase and a spectrum reflective quality and sufficient colorfulness.

[0025]

The examination about much binder resin is made from such a viewpoint, and the color toner which satisfies said property is expected.

In said technical specialty, many polyester type resins are used as binder resin for color toners



日当該技術分野においてはポリエステル系樹脂がカラートナー 用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂を有するカラートナーは一般といる影響を受け易く、下起湿度の影電量の大、高湿がでの帯電量不足といった問題がはでいる。 まで、広範な環境においても安定した帯電量を有するれている。 today.

However, generally it is easy for the color toner which has the polyester type resin to receive the influence of a temperature/humidity, the problem that the electrical charging amount under damp is excessive and the electrical charging amount under a high humidity is lacking occur easily, and development of the color toner which has the stable electrical charging amount even over a wide-range of environments, is expected.

[0026]

[0026]

【発明が解決しようとする課 題】

本発明の目的は、上述の如き問 題点を解決したマゼンタトナー を提供することにある。

[0027]

すなわち本発明の目的は、(1) 低濃度から高濃度までの広いダイナミックレンジをカバーする 高着色力を有し、(2)彩度、明 度が高く、(3)〇HP透明性に優れ、(4)着色剤の分散性に優れ、(5)高耐光性を有し、(6) 色調がプロセスインキのマゼンタと合っているマゼンタトナーを提供することにある。

[0028]

さらに本発明の目的は、(7)良 好な定着性及び混色性を示し、

(8) 温湿度等の環境に左右されにくく常に安定し、かつ充分な摩擦帯電性を有し、(9)画像品質を高める光沢性が高く、

(10) 高温オフセットが十分

[PROBLEM ADDRESSED]

Objective of the invention is to provide the magenta toner which solved the above problems.

[0027]

That is, the objective of the invention is to to provide a magenta toner which

(1) has a high coloring power which covers the large dynamic range from low concentration to high concentration, (2) has high colorfulness and brightness, (3) excels in OHP transparency, (4) excels in the dispersibility of a coloring agent, (5) has a high light resistance, (6) has a color tone that matches the magenta of process ink.

[0028]

Furthermore, the objective of the invention is to provide a magenta toner which

(7) shows favorable fixing property and colormixture property, (8) is not influenced by environments such as temperature/humidity, and is always stabilized and has sufficient friction charging property, (9) has high glossiness which raises a picture quality, (10)



く、(11)現像器内、すなわち、 スリーブ、ブレード、途布ロー ラーなどの部品へのトナー融着 がなく、(12)クリーニング性 が良好であり、感光体へのフィ ルミングをしないマゼンタトナ ーを提供することにある。

に防止され、定着可能温度が広 fully prevents high temperature offset, the temperature which can be fixed is large, (11) has no toner melt to components, such as a sleeve, a blade, and an application roller, in the image development device, (12) has favorable cleaning property and does not carry out the filming to a photoreceptor.

[0029]

さらに本発明の目的は、(13) カブリがなく、(14)ハイライ ト再現性に優れ、(15)ベタ均 一性に優れ、(16)耐久安定性 に優れた、マゼンタトナーを提 供することにある。

[0029]

Furthermore, it the objective of the invention that

(13) there is no fogging, (14) highlight reproducibility is excellent, (15) it excels in a uniformity all over, and

(16) it is excellent in durable stability.

[0030]

本発明の更なる目的は、流動性 に優れ、且つ現像忠実性と転写 性に優れたマゼンタトナーを提 供することにある。

[0030]

The further objective of this invention, is to provide the magenta toner excellent in the image development fidelity and transferability.

[0031]

[0031]

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも結着樹脂 及びマゼンタ着色剤を含有する マゼンタカラートナー粒子を有 するマゼンタトナーにおいて、 該結着樹脂は、酸価が2~25 mgKOH/gであるポリエス テル樹脂であり、該マゼンタ着 色剤は、下記式(1)

ISOLUTION OF THE INVENTION

In the magenta toner which has the magenta color-toner particle in which this invention contains binder resin and a magenta coloring agent at least, this binder resin is a polyester resin whose acid value is 2 to 25 mgKOH/g. This magenta coloring agent is the following formula (I).

[0032]

[0032]

【化5】

[COMPOUND 5]



(I)

(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は、 OCH_3 , Nufvu基, H, OH, NO_2 , OC_2H_5 , Tuv+ル基, NH_2 , $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$ のいずれかを示す。)でれる化合物であり、該マゼンタカラートナー粒子に、平均の球水化処理された酸化チタン微粉体又は酸化アルミニウム微粉体又は酸化アルミニウム微粉体が外流されており、該径がタトナーは、重量平均粒径がタトナーは、するマゼンタトナーに関する。

In the Formula, R1, R2, R3, and R4 show (CH3)2 or NHCOCH3 [OCH3, a halogen group, H, OH,NO2, OC2H5, an alkyl group, NH2, and N].

It is the compound shown now.

The hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or aluminum oxide fine powder of average primary particle diameters of 0.01 to 2 micrometers is added externally by this magenta color-toner particle, the weighted-mean particle size of this magenta toner is 3 to 15 micrometer.

It is related with the magenta toner characterized by the above-mentioned.

[0033]

[0033]

【発明の実施の形態】

本発明者らは、マゼンタトナー に適用できるマゼンタ着色剤に ついて、鋭意検討したところ、 マゼンタ着色剤として下記式 (I) [Embodiment]

When earnest examination was done by the present inventors about the magenta coloring agent which can be applied to a magenta toner, it is the following formula (I) as a magenta coloring agent.

[0034]

[0034]

【化6】

[COMPOUND 6]

03/03/13

18/62

(C) DERWENT



(式中、R₁, R₂, R₃, R₄は、

[0035]

本発明で使用する化合物 (I) は、下記式(1), (2) 又は(3) で示される β ーナフトール誘導体から合成し得る。また、この方法に何ら限定されるものではない。

果があり、特に結着樹脂として

ポリエステル樹脂を用いた場合 に、その効果は非常に顕著であ ることを見い出したものであ る。以下に詳細に説明する。 (In the Formula, R1, R2, R3, and R4 show N (CH3)2 or NHCOCH3 [OCH3, a halogen group, H, OH and NO2, OC2H5, an alkyl group, NH2, and].)

By using the compound (hereafter called compound (I)) shown now, the magenta toner of the favorable color phase made into the objective is obtained, and said compound (I) has an effect remarkable in electrical charging stabilization of a color toner.

When a polyester resin is used especially as binder resin, the effect was found to be remarkable.

It demonstrates in detail below.

(I)

[0035]

The compound (I) used by this invention can be synthesized from the (beta)- naphthol derivative shown by following formula (1) and (2) or (3). Moreover, it is not limited to this method at all.



[0036]

[0036]

【化7】

[COMPOUND 7]

$$R_1$$
 (1) OH R_2 (2) R_3 (3)

[0037]

本発明で使用する化合物 (I) は耐候性に優れた有彩色顔料であり、結着樹脂への分散性が良 好であり、鮮やかな色相のマゼ ンタトナーを調製し得る。

【0038】 一方

[0039]

【化8】

[0037]

The compound (I) used by this invention is the chromatic-color pigment excellent in the weather resistance.

The dispersibility to binder resin is favorable. The magenta toner of a vivid color phase can be prepared.

[0038] On the other hand,

[0039]

[COMPOUND 8]

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

上記構造式で示される2,9-ジメチルキナクリドン(以下化合物(V)と記す。)は、鮮やかなマゼンタ色を示し、これをトナー用着色剤として用いたとき、着色力の高いトナーが得られる。ただ、プロセスインキの

2, 9-dimethyl quinacridone (described as a compound (V) below.) which are shown with said Structural formula

This shows a vivid magenta color, when this is used as a coloring agent for toners, a toner with a high coloring power is obtained.

However, when it compares with the color phase of the magenta of process ink, it has the



マゼンタの色相と比較したと き、青味が強いという特徴を有 している。

マゼンタの色相と比較したと characteristics that blueness is strong.

[0040]

また、プロセスインキ用マゼン タ顔料として、これまでカーミン系の顔料が広く用いられており、これをトナーに応用した例 もいくつか報告されている。ただカーミン系の顔料が、耐光性に乏しく、キナクリドン系の顔料と比較するとその差は歴然である。

[0041]

本発明者らは、耐光性に優れ、 明度及び彩度が高く、色再現性 の広いマゼンタトナーであっ て、プロセスインキのマゼンタ の色相とあったマゼンタトナー について鋭意検討した結果、化 合物 (I) を用いたときに上述 の目的が達成できることを見い 出したものである。

[0042]

これは、従来一般に用いられている例えばカーミン系の赤顔料と2,9ージメチルキナクリドンとのブレンドでは、より高明度,高彩度を望む場合、到底達成し得なかったものである。

[0043]

また本発明のトナーは、耐光性にも優れ、画像サンプルを市販のウェザーメーターで、JISK7102にほぼ準じて、長期の暴露テストを行った際も、ほとんど色彩の変化は見られなかった。

[0040]

Moreover, the pigment of a carmine type is widely used as a magenta pigment for process ink until now, and some examples which applied this to the toner are also reported.

The pigment of only a carmine type is deficiently light resistant, and the difference compared with the pigment of a quinacridone type is obvious.

[0041]

For the present inventors, it is a magenta toner of which light resistant is excellent, brightness and colorfulness are high, and color reproduction property is large, comprised such that earnestly examination was carried out about the color phase of the magenta of process ink, and the magenta toner which existed.

Consequently, when a compound (I) was used, it found out that the objective of above-mentioning could be attained.

[0042]

Generally this is used conventionally, for example, by the blend with the red paints of a carmine type, and 2,9-dimethyl quinacridone, when the high brightness and high colorfulness are desired, it could not be attained at all.

[0043]

Moreover, the toner of this invention is excellent also light resistant, by the commercially available weather meter, an image sample is correspondingly applied almost to JIS K7102, also when a long-term exposure test was performed, most changes of color were not seen.



[0044]

色彩の変化の度合は下式のΔE で定量的に評価した。

[0044]

E (DELTA) of the following expression evaluated the degree of a change of color quantitatively.

[0045]

[0045]

【数1】

[Equation 1]

$$\Delta E = \left\{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \right\}^{1/2}$$

L₁* a₁* b₁* 暴露前の色彩のデータ

L₂* a₂* b₂* 暴露後の色彩のデータ

(AEはその値が小さいほど光による耐色が少ないことを示す)

Data of hue before exposure

Data of hue after exposure

(E shows that that the smaller its value, the less the color-proofness of light.)

[0046]

化合物(I)をマゼンタ着色剤 (顔料) として含有しているマ ゼンタトナーは赤味にシフトし た色相を示し、フルカラー画像 形成用マゼンタトナーとして好 ましい分光特性を有している。 さらに、化合物(1)を含有し ているマゼンタトナーは、明度 及び彩度も高い。フルカラー画 像において人肌色の再現性が重 要であるが、化合物(I)を含 有するマゼンタトナーを使用す ると人肌色も良好に再現するこ とが可能であり、さらに、オー バーヘッドプロジェクター(O HP) でOHPシートに形成さ [0046]

The magenta toner which contains the compound (I) as a magenta coloring agent (pigment) shows the color phase shifted to red tinge, it has the spectrum property desirable as a magenta toner for the full-color image formation.

Furthermore, the brightness and the colorfulness of the magenta toner which contains the compound (I) are also high.

In a full-color image, the reproducibility of a human-skin color is important.

However, if the magenta toner which contains a compound (I) is used, a human-skin color is also reproducible favorable, and even if it projects the color image currently formed to the OHP sheet with the overhead projector (OHP), it further excels in transparency.

Moreover, an image density is in the magenta



れているカラー画像を投影しても透明性に優れている。また、化合物(I)を含有しているマゼンタトナーは、多数枚耐久時においても、画像濃度が安定しており、カブリのない鮮明な画像が長期に渡って得られる。

toner which contains the compound (I) stably at the time of multiple-sheets durability, a clear image without a fogging is acquired over a long period of time.

[0047]

本発明のトナーにおいては、化 合物(I)が、結着樹脂100 重量部に対して1~15重量部 好ましくは3~12重量部、よ り好ましくは4~10重量部含 有されていることが望ましい。 1重量部より少ない時は、トナ ーの着色力が低下してしまい、 これではいくら顔料の分散性を 向上しても高画像濃度の高品位 画像が得られ難い。一方、15 重量部より多い時は、トナーの 透明性が低下してしまい、トラ ペン透明性が低下してしまう。 加えて、人間の肌色に代表され る様な、中間色の再現性も低下 してしまう。更にはトナーの帯 電性も不安定になり低温低湿環 境下でのカブリ、高温高湿環境 下でのトナー飛散といった問題 も引き起こす。

[0048]

本発明において、結着樹脂としては、ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。なぜならば、ポリエステル樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適しているからである。

[0049]

但し、ポリエステル樹脂は、負 帯電能が強く帯電が過大になり

[0047]

In the toner of this invention, it is desirable for the compound (I) to contain, with respect to 100 weight-parts of binder resin, 1 to 15 weightparts, preferably 3 to 12 weight-parts, more preferably, 4 to 10 weight-parts.

When smaller than 1 weight-part, the coloring power of a toner reduces, and with this, no matter how much it improves the dispersibility of paints, the high quality image of a high image density is not acquired.

On the other hand, when more than 15 weightparts, the transparency of a toner will reduce and transparency will reduce.

In addition, the reproducibility of neutral colors which are represented by human being's skin color will also reduce.

Furthermore, the charging property of a toner also becomes unstable and problems, such as a fogging in a low-humidity/temperature environment and toner scattering in a high-humidity/temperature environment, are also caused.

[0048]

In this invention, as binder resin, it is desirable to use a polyester resin.

Because, a polyester resin is excellent in fixing property, it is because it is suitable for the color toner.

[0049]

However, for a polyester resin, the negative electrical charging ability tends to become



やすいが、化合物(I)を使用 することにより、その弊害は改 善され、優れたマゼンタトナー が得られる。

[0050]

すなわち、化合物 (I) を用いたトナーは、低温低湿環境下での帯電量過大防止、ならびに高温高湿環境下での帯電量低下抑制に効果を発揮する。

[0051]

その理由は定かではないが、ポリエステル末端のカルボキシル基やヒドロキシル基と、化合物(I)分子中の水酸基や、カルボニル基との一部水素結合、もしくは、静電的な結合のために結着樹脂と顔料との相溶性が高まり、その結果として着色剤の分散性が向上し帯電が安定化するものと考えられる。

[0052]

また高温高湿下での帯電量低下 抑制は、先に示した良好な顔料 分散性ゆえに、顔料が結着樹脂 末端の官能基への水の吸着をブロックし、それゆえ、高温高湿 環境下においても高い帯電量が 得られ、かつ、安定しているも のと予想している。

[0053]

それゆえ、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いたとき、長期の耐久において、カブリのない安定した画像濃度の高品位画像が得られる。

やすいが、化合物 (I) を使用 strong and the electrical charging tends to

However, the bad effect improves by using a compound (I), the outstanding magenta toner is obtained.

[0050]

That is, the toner using a compound (I) demonstrates an effect to electrical charging amount reduction suppression in electrical charging overamount prevention and the high-humidity/temperature environment in a low-humidity/temperature environment.

[0051]

The reason is not certain.

However, the carboxyl group and hydroxyl group of the polyester terminal, the hydrogen bond with one part of hydroxyl group and carbonyl group in Compound I molecule, or the compatibility of binder resin and paints increases for an electrostatic bond.

The dispersibility of a coloring agent improves as a result, and it is thought that electrical charging is stable.

[0052]

Moreover, the electrical charging amount reduction suppression under highhumidity/temperature, by the favorable paints dispersibility reason shown previously, paints block the adsorption of the water to the functional group of the binder-resin terminal, so, the high electrical charging amount is obtained high-humidity/temperature also in environment, and it is estimated as the stable thing.

[0053]

So, when a polyester resin is used as binder resin, it sets to long-term durability, the high quality image of the stable image density without a fogging is acquired.



[0054]

特に、次式

[0055]

[0054]

Especially, it is following Formula.

[0055]

【化9】

[COMPOUND 9]

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

(式中Rはエチレンまたはプロ ピレン基であり、x,yはそれ ぞれ1以上の整数であり、かつ x + y の平均値は2~10であ る。) で代表されるビスフェノー ル誘導体もしくは置換体をジオ ール成分とし、2価以上のカル ボン酸またはその酸無水物また はその低級アルキルエステルと からなるカルボン酸成分(例え ばフマル酸、マレイン酸、無水 マレイン酸、フタル酸、テレフ タル酸、トリメリット酸、ピロ メリット酸など)とを共縮重合 したポリエステル樹脂がシャー プな溶融特性を有するのでより 好ましい。

the

And the mean value of x+y is 2-10. The bisphenol derivative or substitution product represented with this is made to be a diol

component.

group.)

which Since polyester resin the carboxylic acid copolycondensated components (for example, a fumaric acid, a maleic acid, maleic anhydride, a phthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, a pyromellitic acid, etc.) which consist of carboxylic acid of more than a bivalence, its acid anhydride, or its lower alkyl ester has the sharp melting property, it is more preferable.

(In the Formula, R is ethylene or a propylene

x and y are 1 or more integers, respectively.

[0056]

特にポリエステル樹脂の酸価が 2~25mgKOH/gである とき、各環境において優れた帯 電安定性が得られる。

[0057]

[0056]

When especially the acid value of a polyester resin is 2 to 25 mgKOH/g, electrical charging excellent in each stability which was environment is acquired.

[0057]

Namely, when an acid value is smaller than 2



すなわち、酸価が2mgKOH /gより小さいときには、トナーはチャージアップ傾向を示し 低温低湿環境下で画像濃度薄を 起こしやすい。

mgKOH/g, a toner shows a charge up inclination and tends to generate a light image density in a low-humidity/temperature environment.

[0058]

一方、酸価が25mgKOH/ gより大きいときには、帯電の 経時安定性に乏しく、耐久とと もに帯電量が低下する傾向を示 し、特に高温高湿環境下ではト ナー飛散、カブリといった画像 欠陥が生じやすくなる。

[0059]

本発明に用いられるポリエステ ル樹脂は、数平均分子量(Mn) が好ましくは1,500~50, 000、より好ましくは2,0 00~20,000、重量平均 分子量 (Mw) が好ましくは6, 000~100,000、より 好ましくは10,000~90, 000であり、Mw/Mnが好 ましくは2~8であることが良 い。上記条件を満足しているポ リエステル樹脂は熱定着性が良 好で、着色剤の分散性が向上し、 トナーの帯電量の変動が少なく なり、画像品質の信頼性が向上 する。

[0060]

ポリエステル樹脂の数平均分子量 (Mn) が1,500未満の場合又は重量平均分子量(Mw)が6,000未満の場合には、いずれも定着画像表面の平滑性は高く見た感じの鮮やかさはあるものの、耐久においてオフセットが発生しやすくなり、また、

[0058]

On the other hand, when an acid value is larger than 25 mgKOH/g, it is lacking in the aging stability of electrical charging, and the inclination for the electrical charging amount to reduce with durability is shown, in a high-humidity/temperature environment, it becomes easy to produce especially image defects, such as toner scattering and a fogging.

[0059]

For the polyester resin used for this invention, it is good that

the number average molecular weight (Mn) is preferably 1,500-50,000, more preferably, it is 2,000-20,000, a weight average molecular weight (Mw) is preferably 6,000-100,000, more preferably, it is 10,000-90,000.

Mw/Mn is preferably 2-8.

The polyester resin which satisfies said conditions has favorable heat fixing property, and the dispersibility of a coloring agent improves, the fluctuation of the electrical charging amount of a toner decreases, reliability of a picture quality improves.

[0060]

When the number average molecular weight (Mn) of a polyester resin is less than 1,500, or when a weight average molecular weight (Mw) is less than 6,000, the vividness of sensibility which looked at the smoothness of a fixing image surface highly has each.

However, in durability, an offset is easily produced, moreover, preservability-proof reduces, there is concern also about the new



耐保存安定性が低下し、現像器内でのトナー融着及びキャリア表面にトナー成分が付着するトナースペントの発生といった新たな問題も懸念される。さらに、マゼンタカラートナー粒子の製造時のトナー原料の溶融混練時にシェアーがかかり難く、マゼンタ着色剤の分散性が低下し易く、よってトナーの帯電量の変動が生じ易い。

[0061]

[0062]

ポリエステル樹脂のMw/Mnが2未満の場合には、一般に得られるポリエステル樹脂は、分子量自体が小さくなることから一点が小さい場合と同様に耐久によるオフセットの保存安定性の低びキリアのトナースペントが生じ場とのばらつきが生じ易い。

[0063]

ポリエステル樹脂のMw/Mnが8を超える場合には、耐オフ

problem of occurrence of the toner spent in which a toner component adheres to the toner melt and carrier surface in the image development device.

Furthermore, at the time of melt-kneading of the toner raw material at the time of manufacture of a magenta color-toner particle, not related to the share, the dispersibility of a magenta coloring agent is easy to reduce, and, therefore, it is easy to produce the fluctuation of the electrical charging amount of a toner.

[0061]

When the number average molecular weight (Mn) of a polyester resin exceeds 50,000, or when a weight average molecular weight (Mw) exceeds 100,000, each is excellent in offset-proof property.

However, even if it cannot but make a fixing fixed temperature higher and is able to control the grade of a dispersion of a coloring agent, the surface smoothness property in an image part will reduce, and the color reproduction property will become easy to reduce.

[0062]

When Mw/Mn of a polyester resin is less than two, the polyester resin generally obtained, from the molecular weight itself becoming small, the same as the case that the above-mentioned molecular weight is small, it becomes easy to produce offset phenomenon by durability, toner melt within the image development device, toner spent of a carrier, and reduction of preservability.

It is further easy to produce the dispersion in the electrical charging amount of a toner.

100631

When Mw/Mn of a polyester resin exceeds 8, it excels in offset-proof property.



セット性に優れるものの、定着 設定温度を高くせざるを得ない し、また、仮に着色剤の分散の 程度をコントロールできたとし ても、画像部での表面平滑性が 低下してしまい、色再現性が低 下し易くなってしまう。 However, even if it cannot but make a fixing fixed temperature higher and is able to control the grade of a dispersion of a coloring agent, the surface smoothness property in an image part will reduce, and the color reproduction property will become easy to reduce.

[0064]

本発明のマゼンタトナーは、必 要に応じて荷電制御剤をさらに 含有しても良い。荷電制御剤を しては、芳香族カルボン酸誘 もしては、芳香族カルボン酸 の金属化合物が挙げられる。 好ましくは、サリチル酸金属塩、 サリチル酸金属塩、アルキル サリチル酸金属 塩、ジアルキル サリチル酸金属 塩、ジアルキル サリチル酸金属 塩、が サリチル酸金属 は、シアルキル サリチル酸金属 は、シアルキル サリチル酸金属 は、グロム、 アルミニウム及び亜鉛が良い。

[0065]

これら荷電制御剤をマゼンタカラートナー粒子中に含有させる場合、その含有量としては、3~10重量%、好ましくは4~8重量%の範囲が好適ではあるが、マゼンタトナーにおいては色調に影響を与えない範囲であれば必ずしも制約されるものではない。

[0066]

上記含有量で荷電制御剤を使用すると帯電量の初期変動が少なく、現像時に必要な絶対帯電量が得られやすく、結果的にカブリや画像濃度ダウンといった画像品質を損ねることがなく好ましい。

[0064]

The magenta toner of this invention may further contain a charge controlling agent as required. As a charge controlling agent, the metallic compound of an aromatic carboxylic acid derivative is mentioned.

Preferably, a salicylic-acid metallic salt, a salicylic-acid metal complex, an alkyl salicylic-acid metallic salt, an alkyl salicylic-acid metal complex, a dialkyl salicylic-acid metallic salt, and a dialkyl salicylic-acid metal complex are mentioned.

As a metallic element, chrome, an aluminum, and zinc are good.

[0065]

When containing these charges controlling agent into a magenta color-toner particle, as the content, it is 3 to 10 weight%, preferably 4 to 8weight% of a range is suitable.

However, if it is the range which does not affect a color tone in a magenta toner, it will not necessarily be restrained.

[0066]

When a charge controlling agent is used with said content, the initial-stage fluctuation of the electrical charging amount is small, a necessary absolute electrical charging amount is easy to be obtained at the time of image development, and as a result, it does not spoil picture quality by fogging and decreasing image-density.



[0067]

本発明のマゼンタトナーにおい ては、必要に応じて、滑剤とし ての脂肪酸金属塩(例えばステ アリン酸亜鉛、ステアリン酸ア ルミ)、フッ素含有重合体微粉末 (例えばポリテトラフルオロエ チレン、ポリビニリデンフルオ ライド及びテトラフルオロエチ レンービニリデンフルオライド 共重合体の微粉末)、或いは、酸 化スズ及び酸化亜鉛の如き導電 性付与剤を添加しても良い。

[0068]

更に、本発明において、マゼン タカラートナー粒子は、離型剤 を含有しても良い。例えば、脂 肪族炭化水素系ワックス、脂肪 族炭化水素系ワックスの酸化 物、エステルワックス、脂肪酸 エステルを主成分とするワック ス類、飽和直鎖脂肪酸類、不飽 和脂肪酸類、飽和アルコール類、 多価アルコール類、脂肪酸アミ ド類、飽和脂肪酸ビスアミド類、 不飽和脂肪酸アミド類、芳香族 系ビスアミド類が挙げられる。

[0069]

マゼンタカラートナー粒子にお ける離型剤の含有量としては、 結着樹脂100重量部に対し、 好ましくは0.1~20重量部、 より好ましくは0.5~10重 量部が良い。離型剤の含有量が 20重量部を超える場合には、 耐ブロッキング性や耐高温オフ セット性が低下しやすく、また、 0. 1重量部より少ない場合に は、離型効果が少ない。

[0067]

In the magenta toner of this invention, as required, a fatty-acid metallic salt (for example, a zinc stearate, a stearic-acid aluminum) as a lubricating agent, a fluorine-containing polymer fine powder (for example, fine powder of a polytetrafluoroethylene, vinylidenefluoride, and a tetrafluoroethylenevinylidenefluoride copolymer) or tin oxide, and an electroconductive providing agent like a zinc oxide, may be added.

189001

Further in this invention, a magenta color-toner particle may contain mold releasing agent.

For example, the waxes which have as a main component the oxide of an aliphaticaliphatichydrocarbon type wax and an hydrocarbon type wax, an ester wax, fatty acid ester, saturated linear fatty acids, unsaturated fatty acid. saturated alcohols, polyhydric alcohols, fatty-acid amides, saturated fatty acid bis- amides, unsaturated fatty acid amides, and aromatic bis- amides are mentioned.

[0069]

As content of the mold releasing agent in a magenta color-toner particle, 100 weight-parts of binder resin are received, preferably it is 0.1 to 20 weight-parts, more preferably, 0.5 to 10 weight-parts is good.

When content of mold releasing agent exceeds 20 weight-parts, a blocking resistance and high-temperature-resistance offset property tend to reduce, and the release effect is small when smaller than 0.1 weight-parts.



[0070]

これらの離型剤は、通常、樹脂 を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度 を上げ、撹拌しながら添加混合 する方法や、混練時に混合する 方法で結着樹脂に含有されるの が好ましい。

[0071]

マゼンタカラートナー粒子の製造にあたっては;熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的に粉砕し、粗粉砕を分級してトナーを得る方法;結着樹脂溶液中に着色剤の如き材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法;が適用できる。

[0072]

本発明において、マゼンタトナーの重量平均粒径は、 $3\sim15$ μ m、好ましくは $4\sim12$ μ m が良い。マゼンタトナーの重量で均粒径が 3 μ m未満の場合になり、本ではなり、本ではなり、一般では、カブリーの重量にはなり、一般である。なり、中で超える場合になり、中で超える。なり、中で超える。なり、中で超れたの重量合には、カーフトーン部の再現性がは、カーフトーン部の再現性がは、カーフトーン部の再現性がは、大きくいた画像になってし、得られたでし、対サついた画像になって。

[0073]

本発明のマゼンタトナーにおいては、マゼンタカラートナー粒子に流動性向上剤として、平均一次粒子径0.01~2μmの

[0070]

Such mold releasing agent dissolves a resin in a solvent usually, it is desirable to contain in binder resin by the method of add-mixing, while raising and stirring resin solution temperature, and the method of mixing at the time of mixing.

[0071]

If in charge of manufacture of a magenta colortoner particle;

After mixing a constituent material well with a heat kneading machine like a hot calendar roll, a kneader, and an extruder, it grinds mechanically, the method to classify rough grinding and to obtain a toner;

the method to acquire by carrying out spray drying, after dispersing material like a coloring agent in a binder-resin solution;

These can be applied.

[0072]

In this invention, the weighted-mean particle size of a magenta toner is 3 to 15 micrometer, preferably 4 to 12 micrometer is good.

When the weighted-mean particle size of a magenta toner is less than 3 micrometer, it is difficult to attain electrical charging stabilization, in durability, it becomes easy to produce a fogging and toner scattering.

When the weighted-mean particle size of a magenta toner exceeds 15 micrometer, the reproducibility of a half-tone part reduces greatly, the acquired image will turn into a rough image.

10073

In the magenta toner of this invention, it is good for a magenta color-toner particle as a fluidity improver to add externally the hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or aluminum oxide fine powder of



疎水化処理された酸化チタン微 粉体又は酸化アルミニウム微粉 体を外添していることが良い。 average primary particle diameters of 0.01 to 2 micrometers.

[0074]

外添剤としての流動性向上剤においては、マゼンタトナーの流動性を高めるばかりでなく、マゼンタトナーの帯電性を阻害しないことも重要な因子となる。

[0075]

したがって、酸化チタン微粉体 又は酸化アルミニウム微粉体 は、表面が疎水化処理されてい ることが良く、それにより流動 性の付与と帯電の安定化を同時 に満足することが可能となる。

[0076]

[0077]

本発明においては、特に平均一 次粒子径が 0.01~2μmの 酸化チタン微粉体又はアルミナ 微粉体が流動性が良好で負荷電 性マゼンタトナーの帯電が均一 となり、結果としてトナー飛散、

[0074]

It not only raises the fluidity of a magenta toner, but it becomes as follows in the fluidity improver as an external additive.

It also becomes an important factor not to inhibit the charging property of a magenta toner.

[0075]

Therefore, a titanium-oxide fine powder or an aluminum oxide fine powder can be good to hydrophobization-treat the surface, and, thereby, fluid providing and stabilization of electrical charging can be satisfied simultaneously.

[0076]

A titanium-oxide fine powder or an aluminum oxide fine powder excludes the influence of the water content which is the factor which influences the electrical charging amount by hydrophobization-treating, the environmental property of a magenta toner can be improved now by reducing the gap of the bottom of a high humidity, and the electrical charging amount under damp.

Furthermore, it becomes possible to prevent aggregation of a primary particle in a hydrophobization-treatment process, secondary aggregated small external additive, can now perform homogeneous electrical charging providing by a magenta toner.

[0077]

In this invention, in particular, average primary particle diameter is 0.01 to 2 micrometers and a titanium-oxide fine powder or alumina fine powder is one whose fluidity is favorable and electrical charging of a negative charge property magenta toner is homogeneous, and since toner scattering and fogging stop arising



カブリが生じにくくなるので好ましい。さらに、マゼンタカラートナー粒子表面に埋め込まれにくくなりトナー劣化が生じにくく、多数枚耐久性が向上する。この傾向は、シャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

as a result, it is desirable.

Furthermore, it no longer embeds on a magenta color-toner particle surface, toner deterioration does not arise, and multiple-sheets durability improves.

This inclination is more remarkable in the color toner of sharp melt property.

[0078]

酸化チタン微粉体又は酸化アルミニウム微粉体の平均一次粒子径が 0.01μ m未満の場合には、マゼンタカラートナー粒表面に、処理微粉体が埋め込早が場合、大ナー劣化が早く生じやすく、耐久性が低下しずい。この傾向はシャーのカラートナーに適用した場合、より顕著である。

[0078]

When the average primary particle diameter of a titanium-oxide fine powder or an aluminum oxide fine powder is up to 0.01 micrometers, a process fine powder becomes easy to embed on a magenta color-toner particle surface, it is easy to produce toner deterioration early, and durability tends to reduce.

This inclination is more remarkable when it uses to the color toner of sharp melt property.

[0079]

また、2 μ mを超える場合には、 流動性が低下しマゼンタトナー の帯電が不均一となりやすく、 結果としてトナーの飛散、カブ リ等が生じやすく、高画質なト ナー画像を生成しにくくなる。

[0079]

Moreover, in exceeding 2 micrometers, a fluidity reduces, electrical charging of a magenta toner tends to become un-uniform, and it is easy to produce scattering of a toner, a fogging, etc. as a result, and becomes hard to produce a high-resolution toner image.

[0080]

本発明のマゼンタトナーにおいては、酸化チタン微粉体又は酸化アルミニウム微粉体の添加量が好ましくは0.5~5.0重量%、より好ましくは0.7~3.0重量%、さらに好ましい。1.0~2.5重量%が良い。上記範囲を満足しているマゼンタトナーの流動性が良好であり、安定な帯電量を維持し得、トナー飛散が生じにくい。

[0800]

It sets to the magenta toner of this invention, and, preferably the additional amount of a titanium-oxide fine powder or an aluminum oxide fine powder is 0.5 to 5.0 weight%, more preferably, it is 0.7 to 3.0 weight%, more preferably, 1.0 to 2.5 weight% is good.

The fluidity of the magenta toner which satisfies said range is favorable.

The stable electrical charging amount can be maintained, it is hard to produce toner scattering.



[0081]

本発明のマゼンタトナーを二成 分系現像剤として用いる場合、 使用されるキャリアとしては、 例えば表面酸化または未酸化の 鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コイト、マンガン、クロム、希土 類の如き磁性金属、それらの磁 性合金、それらの磁性でを びそれらの磁性フェライトなど が使用できる。

[0082]

キャリアがキャリアコアを被覆 材で被覆したキャリアの場合、 キャリアコアの表面を被覆材と して樹脂で被覆する方法として は、樹脂の如き被覆材を溶剤中 に溶解もしくは懸濁せしめて 布しキャリアコアに付着せしめ る方法、単に粉体で混合する方 法がいずれも適用できる。

[0083]

キャリアコアの被覆材としてロアコアの被覆材としてルポリテトロトリフルオロエチレン、シリフロポリカー・リファルがリーがでは、ポリーン、がリーンが関語、ジターを関いて、ポリーン系樹脂、マールが適当で、ポートを単独では、ボールを単独であるが、必ずしたのがに制約されない。

[0084]

上記材料の処理量は、適宜決定 すれば良いが、一般には総量で キャリアに対し0.1~30重

[0081]

When using the magenta toner of this invention as a two-component-system developing agent, as a carrier used, surface oxidation or unoxidized iron, nickel, copper, zinc, cobalt, manganese, chrome, magnetic metals like a rare earths, those magnetic alloy, those magnetic oxides, those magnetic ferrite, etc. can be used, for example.

[0082]

In the case of the carrier with which the carrier coated the carrier core with the coating material, each of methods of making dissolve or suspend a coating material like a resin into a solvent as a method of coating with a resin by making the surface of a carrier core into a coating material, applying, and making it adhere to a carrier core and methods of only mixing by the powder can apply.

[0083]

It is appropriate for it to be individual or multiple and to use the metal complex of a polytetrafluoroethylene, a monochloro trifluoro ethylene polymer, a polyvinylidene fluoride, a silicone resin, a polyester resin, and a ditertiary butyl salicylic acid, a styrene resin, an acrylictype resin, polyamide, polyvinyl butyral, and an amino acrylate resin as a coating material of a carrier core, for example.

However, it is not necessarily restrained by this.

[0084]

What is sufficient is just to determine the throughput of said material suitably. However, generally 0.1 to 30 weight%

(preferably 0.5 to 20 weight%) is desirable to a



量%(好ましくは0. $5\sim20$ carrier in a total amount. 重量%)が好ましい。

[0085]

キャリアの平均粒径は $10 \sim 1$ $00 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 7$ $0 \mu m$ を有することが好ましい。

[0086]

[0087]

上記コート磁性フェライトキャリアは粒径分布がシャープな場合、本発明のマゼンタトナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

[0088]

本発明におけるマゼンタトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%~15重量%、好ましくは3重量%~13重量%、より好ましくは4重量%~10重量%にすると通常良好な結果が得ら

[0085]

The mean particle diameter of a carrier is 10 to 100 micrometer, it is desirable to have 20 to 70 micrometer preferably.

[0086]

As an especially preferable carrier, it is 0.01 to 5 weight% in the surface of a magnetic core particle like a magnetic ferrite core particle about a resin like a silicone resin, a fluorine resin, a styrene resin, an acrylic-type resin, and a methacrylate type resin, the coat magnetism ferrite carrier which preferably coats 0.1 to 1weight% and has said mean particle diameter whose carrier particle of 250 mesh-pass * 400-mesh on is 70 weight % or more is mentioned.

[0087]

When said coat magnetism ferrite carrier has sharp particle size distribution, a desirable friction charging property is obtained to the magenta toner of this invention, it is effective in further improving the electrophotography property.

[0088]

When mixing with the magenta toner in this invention and preparing a two component developer, the blend ratio is 2 weight% - 15 weight% as a toner concentration in a developing agent, preferably it is 3 weight% - 13 weight%, if it carries out to 4 weight% - 10weight% more preferably, a normally favorable result will be obtained. If a toner concentration is less than 2 weight%,



れる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低くくなりやすく、15重量%を超える場合ではカブリや機内飛散が生じやすく、現像剤の耐用寿命が短くなる傾向にある。

an image density tends to become low, and in the case where it exceeds 15 weight%, it is easy to produce scattering in a fogging or a machine, and is in the tendency for the useful / life of a developing agent to become short.

[0089]

次に、本発明のマゼンタトナー を適用し、電子写真法によりフ ルカラー画像を形成する方法を 図1を参照しながら説明する。

[0090]

図1は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図1の画像形成と画像である。図1の画像又フルカラープリンタとして後期である。フルカラーを複写使の場合は、図1に示すように、上ダ部にデジタルカラー画像プリータ部を有する。

[0091]

画像リーダ部において、原稿3 0を原稿台ガラス31上に露 せ、露光ランプ32により露 走査することにより、原稿30 からの反射光像をレンズ33に よりフルカラーセンサ34に 光し、カラー色分解画像信号は 増幅回路(図示せず)を経 に が に で 処理ユニット(図示せず)に で 処理を施され、デジタル 像プリンタ部に送出される。

[0092]

画像プリンタ部において、像担

[0089]

Next, the magenta toner of this invention is used, the method to form a full-color image by the electrophotography method is demonstrated referring FIG. 1.

[0090]

FIG. 1 is an outline block diagram which shows an example of the image forming device for forming the image of a full-color by the electrophotography method.

The image forming device of FIG. 1 is used as a full-color copying machine and a full-color printer.

As shown in FIG. 1, in the case of a full-color copying machine, it has a digital color image reader part to upper part, and it has a digital color image printer part in the lower part.

[0091]

In an image reader part, a document 30 is mounted on document base glass 31, by carrying out an exposure scan with the exposure lamp 32, the reflected-light image from a document 30 is condensed in the full-color sensor 34 with a lens 33, a color separation image signal is obtained.

A color separation image signal is processed in a video process unit (not shown) passing through an amplifier circuit (not shown), it is sent out to a digital image printer part.

100921

In an image printer part, the photoconductive



持体である感光ドラム1は、た とえば有機光導電体を有する感 光層を有し、矢印方向に回転自 在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ 11、コロナ帯電器2、レーザ 露光光学系3、電位センサ12、 色の異なる4個の現像器4Y、 4C、4M、4B、ドラム上光 量検知手段13、転写装置5 よびクリーニング器6が配置されている。

[0093]

レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部(図示せず)にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

[0094]

プリンタ部は、画像形成時、感 光ドラム1を矢印方向に回転さ せ、前露光ランプ11で除電し た後に感光ドラム1を帯電器2 により一様にマイナス帯電させ て、各分解色ごとに光像Eを照 射し、感光ドラム1上に静電荷 像を形成する。

[0095]

次に、所定の現像器を作動させて感光ドラム1上の静電荷像を現像し、感光ドラム1上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Bは、それぞれの偏心カム2

drum 1 which is an image carrier has the photosensitive layer which has for example, an organic photo conductor, it supports rotatably in the direction of the arrow.

Around the photoconductive drum 1, the preexposure lamp 11, the corona electrical charging device 2, the laser exposure optical system 3, the potential sensor 12,4-piece image development devices 4Y, 4C, 4M, and 4B with which colors differ, drum-lifting light-quantity detection means 13, the transfer device 5, and the cleaning device 6 are arranged.

[0093]

In a laser exposure optical system, the image signal from a reader part is converted into the light signal of image scan exposure in a laser output part (not shown), the converted laser radiation is reflected by polygon mirror 3a, it projects on the surface of a photoconductive drum 1 via lens 3b and mirror 3c.

[0094]

A printer part rotates a photoconductive drum 1 in the direction of an arrow head at the time of the image formation.

After removing static with the pre-exposure lamp 11, minus electrical charging of the photoconductive drum 1 is uniformly carried out with the electrical charging vessel 2, a light image E is irradiated for every degraded color, an electrostatic image is formed on a photoconductive drum 1.

[0.095]

Next, the given image development device is operated and the electrostatic image on a photoconductive drum 1 is developed, the toner image by the toner is formed on a photoconductive drum 1.

The image development devices 4Y, 4C, 4M, and 4B approach a photoconductive drum 1



4 Y、2 4 C、2 4 M、2 4 B の動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行なう。

[0096]

[0097]

[0098]

トナー画像は、図1に示す如く、 感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上の トナー画像を中間転写体へ転写

[0096]

The transfer device has adsorption electrical charging device 5c for attracting electrostatically transfer-drum 5a and transfer electrical charging device 5b and a recording material, adsorption roller 5g opposing this and 5d of inside electrical charging devices, outer-side electrical charging device 5e, and 5h of degraded electrical charging devices.

alternatively according to each degraded color

by operation of each eccentric cam 24Y, 24C,

24M, and 24B, it develops.

Transfer-drum 5a is journalled rotate-drivably, 5f of transfer sheets which are the transfer material support which supports the transfer material in the opening region of the surrounding surface is integrally adjusted on a cylinder.

A resin film like a polycarbonate film is used by transfer sheets 5f.

[0097]

The transfer material is conveyed by transferdrum 5a through a transfer-sheet feed drive system from Cassettes 7a, 7b, or 7c, it supports on transfer-drum 5a.

The transfer material supported on transferdrum 5a is repeatedly conveyed in a photoconductive drum 1 and the transfer position which opposed with rotation of transfer-drum 5a, the toner image on a photoconductive drum 1 is transferred on the transfer material in the process which passes through the transfer position by effect of transfer electrical charging device 5b.

186001

As shown in FIG. 1, a toner image may be transferred from a photoreceptor to a direct transfer material, and transfers the toner image on a photoreceptor to an intermediate transfer object, a toner image may be transferred from



し、中間転写体からトナー画像 を転写材へ転写しても良い。 an intermediate transfer object to the transfer material.

[0099]

上記の画像形成工程を、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) およびブラック (B) について繰り返し、転写ドラム5上の転写材上に4色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

[0100]

このようにして4色のトナー画 像が転写された転写材は、分離 爪8a、分離押上げコロ8bお よび分離帯電器5hの作用によ り、転写ドラム5aから分離し て加熱加圧定着器9に送られ、 そこで加熱加圧定着することに よりトナーの混色、発色および 転写材への固定が行なわれて、 フルカラーの定着画像とされた のちトレイ10に排紙され、フ ルカラー画像の形成が終了す る。他方、感光ドラム1は、表 面の残留トナーをクリーニング 器6で清掃して除去された後、 再度、画像形成工程に供せられ る。クリーニング部材としては、 ブレード以外にファーブラシ又 は不織布、あるいはそれらの併 用等を用いてもよい。

[0101]

転写ドラム5 a に対しては、転写シート5 f を介して対向された電極ローラ14とファーブラシ15、およびオイル除去ローラ16とバックアップブラシ17が設置されており、転写ドラム5 a の転写シート5 f 上の付

[0099]

Said image formation process is repeated about yellow (Y), magenta (M), cyan (C), and black (B), the color image which accumulated the toner image of four colors on the transfer material on a transfer drum 5 is obtained.

[0100]

Thus, with an effect of separation claw 8a and separation pushing up roller 8b and 5h of separation electrical charging devices, it separates from transfer-drum 5a, and the transfer material by which the toner image of four colors was transferred is sent to the heating-pressing fixing assembly 9, then, fixation in the color mixture, color development, and the transfer material of a toner is performed by carrying out the heating-pressing fixing, after considering as the fixing image of a full-color, paper is delivered to a tray 10, the formation of a full-color image is completed.

On the other hand, after a photoconductive drum 1 cleans a surface residual toner with the cleaning vessel 6 and is removed, an image formation process is again presented with it. As a cleaning member, they are a fur brush or a nonwoven fabric in addition to a blade, or they may be used in combination, etc.

[0101]

To transfer-drum 5a, it is as follows.

The electrode roller 14 which has opposed via 5f of transfer sheets, the fur brush 15, and the oil removal roller 16 and the backup brush 17 are installed, cleaning is performed in order to remove the adhesion powder on 5f of transfer sheets of transfer-drum 5a, and the adhesion oil on 5f of transfer sheets.



着粉体や、転写シート5 f 上の付着オイルを除去するために、 清掃が行なわれる。このような 清掃は、画像形成の前または後 に行ない、また、ジャム、つま り紙詰まり発生時には随時行な う。

Such cleaning is performed before or after the image formation, and it carries out at any time at the time of jam and in other words paper-stuck occurrence.

[0102]

所望のタイミングで偏心カム25を動作させ、転写ドラム5aと一体化している29カムフムロワ5iを作動させることにドラム1との間のギャップを任意とえば、スタンバイ中、または電源オフ時には転写ドラム5aと感光ドラム1の間隔を離すと感光ドラム1の間隔を離すとができる。

[0103]

上記画像形成装置によって、フルカラー画像が形成される。上記画像形成装置においては、単色モード又は多色モードによって、単色の定着画像又は多色の定着画像を形成することができる。

[0104]

次に各物性の測定方法について 以下に説明する。

[0105]

トナーの粒度分布の測定 測定装置としては、コールター カウンターTA-II或いはコ ールターマルチサイザー (コー ルター社製)を用いる。電解液 は、1級塩化ナトリウムを用い て、約1%NaCl水溶液を調

[0102]

An eccentric cam 25 is operate with desired timing.

By operating 29 cam follower 5i integrated with transfer-drum 5a, it is made to be the composition which can arbitrarily set up the gap between transfer sheet 5f and photoconductive drum 1.

For example, during standby or at the time of electric-power-unit OFF, the space between transfer-drum 5a and photoconductive drum 1 can be released.

[0103]

A full-color image is formed by said image forming device.

In said image forming device, a monochromatic fixing image or a monochromatic multicolored fixing image can be formed with a monochromatic mode or a monochromatic multicolored mode.

[0104]

Next, the measuring method of each physical property is demonstrated below.

[0105]

A measurement of the particle size distribution of a toner

As a measuring device, Coulter-counter TA-II or a Coulter multisizer (product made from a Coulter Inc.) is used.

For the electrolyte, using primary sodium chloride, about 1% NaCl aqueous solution is prepared.



製する。例えば、ISOTON R-II(コールターサイエン ティフィックジャパン社製)が 使用できる。測定方法としては、 前記電解水溶液100~150 ml中に分散剤として界面活性 剤(好ましくはアルキルベンゼ ンスルホン酸塩)を、0.1~ 5m1加え、更に測定試料を2 ~20mg加える。試料を懸濁 した電解液は、超音波分散器で 約1~3分間分散処理を行い、 前記測定装置により、アパーチ ャーとして100μmアパーチ ャーを用いて、トナー粒子の体 積及び個数各チャンネルごとに 測定して、トナーの体積分布と 個数分布とを算出する。それか ら、トナー粒子の体積分布から 求めた重量基準のトナーの重量 平均粒径(D4)(各チャンネル の中央値をチャンネル毎の代表 値とする)を求める。

For example, ISOTON R-II (made in Coulter scientific Japan) can be used.

As a measuring method, 0.1 - 5 ml (preferably alkyl benzenesulfonate) of surfactants is added as a dispersant into 100 - 150 ml of said electrolysed-water solutions, and also 2 - 20 mg of measurement samples is added.

The electrolyte which suspended the sample performs the dispersion process for about 1-3mins with an ultrasonic dispersion vessel, and with said measuring device, a 100-micrometer aperture is used as an aperture, and it measures for volume of a toner particle and every number of each channel, and the volume distribution and number distribution of a toner are calculated.

And then, weighted-mean particle-size (D4) (make the median of each channel be a central value for every channel) of the toner of a basis of weight calculated from the volume distribution of a toner particle is calculated.

[0106]

チャンネルとしては、2.00 \sim 2.52 μ m; 2.52 \sim 3.17 μ m; 3.17 \sim 4.00 μ m; 4.00 \sim 5.04 μ m; 5.04 \sim 6.35 μ m; 6.35 \sim 8.00 μ m; 8.00 \sim 10.08 μ m; 10.08 \sim 12.70 μ m; 12.70 \sim 16.00 μ m; 16.00 \sim 20.20 μ m; 25.40 \sim 32.00 μ m; 32.00

~40.30 µ mの13チャン

[0106]

As a channel, it is 2.00 to 2.52 micrometer.; 2.52 to 3.17 micrometer; 3.17 to 4.00 micrometer; 4.00 to 5.04 micrometer; 5.04 to 6.35 micrometer; 6.35 to 8.00 micrometer; 8.00 to 10.08 micrometer; 10.08 to 12.70 micrometer; 12.70 to 16.00 micrometer; 12.70 to 16.00 micrometer; 16.00 to 20.20 micrometer; 20.20 to 25.40 micrometer; 25.40 to 32.00 micrometer; 13 32.00 to 40.30-micrometer channels are used.

[0107]

ネルを用いる。

酸価の測定方法

[0107]

The measuring method of an acid value



サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに解量し、メタノール:トルエン=30:70の混合溶媒約50mlを加えて樹脂を溶解する。解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてモールブルールであらかじめ標定コールを用い、あらかじめ標定コールを用い、あけるではカリーアルコールを形/10苛性カリーアルコールででである。

[0108]

酸価=KOH (ml数) ×N× 56. 1/試料重量 (ただしNはN/10KOHの ファクター)

[0109]

トナーの摩擦帯電量の測定方法 図2は摩擦帯電量を測定する装 置の説明図である。底に500 メッシュのスクリーン53のあ る金属製の測定容器52に、複 写機又はプリンターの現像スリ ーブ上から採取した二成分系現 像剤を約0.5~1.5g入れ 金属製のフタ54をする。この 時の測定容器52全体の重量を 秤りW₁(g)とする。次に吸引 機51(測定容器52と接する 部分は少なくとも絶縁体) にお いて、吸引ロ57から吸引し風 量調節弁56を調整して真空計 55の圧力を250mmAqと する。この状態で充分、好まし くは2分間吸引を行いトナーを 吸引除去する。この時の電位計 59の電位をV(ボルト)とす 2 - 10g of samples is measured to a 200 - 300 ml Erlenmeyer flask, methanol: Adding about 50 ml of mixed solvents of toluene =30:70, and dissolving a resin.

If it seems that solubility is bad, a small amount of acetone may be added.

Titration is carried out to 0.1% of bromthymol blue with N / 10 caustic-potash-alcohol solution determined beforehand using the mixed indicator of a Phenol Red, an acid value is calculated by the next calculation from the consumption of an alcoholic potash liquid.

[0108]

Acid value = KOH(ml number) *N*56.1-/sample weight (However, N N/10 factor of KOH)

[0109]

The measuring method of the friction electrical charging amount of a toner.

FIG. 2 is an explanatory drawing of the apparatus which measures a friction electrical charging amount.

To the metal measuring container 52 which has the 500 mesh screen 53 at the bottom,

about 0.5 - 1.5 g of the two-component-system developing agent collected from the developing sleeve of a copying machine or a printer is inserted and covered with the metal lid 54. The weight of the measuring-container 52 whole at this point is weighed, and it is referred to as W1 (g).

Next, it sets to a suction machine 51 (the part which touches a measuring container 52 is an insulator at least), it sucks from the suction opening 57, the air-quantity controlling valve 56 is adjusted, and the pressure of a vacuum gauge 55 is set to 250 mmAq(s).

It is in this state and is sufficient, preferably suction is performed for 2 minutes and the suction removal of the toner is carried out.



る。ここで58はコンデンサーであり容量をC(mF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2(g)$ とする。この試料の摩擦帯電量(mC/kg)は下式の如く算出される。

The potential of the electrometer 59 at this point is set to V (volt).

58 is a capacitor and sets the capacitance to C (mF) here.

Moreover, the weight of the whole measuring container after suction is weighed, and it is referred to as W2(g.

The friction electrical charging amount (mC/kg) of this sample is computed like the following expression.

[0110]

試料の摩擦帯電量(mC/kg) =C×V/(W₁-W₂) (但し、測定条件は23℃,6 0%RHとする。)

[0111]

測定に用いるキャリアは、25 0メッシュパス・350メッシュオンのキャリア粒子が70~ 90重量%有するコートフェライトキャリアを使用する。

[0112]

[0113]

[0110]

Friction electrical charging amount (mC/kg) = C*V/of a sample (W1-W2)

(However, measurement conditions are made into 23 degrees-Celsius and 60 % RH.)

[0111]

The carrier used for a measurement uses the coat ferrite carrier which the carrier particle of 250 mesh-pass * 350-mesh on has 70 to 90weight%.

[0112]

The measuring method of the mean particle diameter of a titanium-oxide microparticle and an alumina microparticle

for the primary particle diameter, a titaniumoxide microparticle and an alumina microparticle are observed by the transmission electron microscope. 300 particle diameters of 0.005-micrometers or more enlarged 30,000 thru 50,000 times into the visual field are measured, the average particle diameter is calculated, the diameter of a dispersed particle above a toner particle is observed by the scanning electron microscope, it is enlarged 30,000 thru 50,000 times in the visual field, 300 titanium-oxide microparticles alumina microparticles are qualitatively by XMA, the particle diameter is measured and average particle diameter is calculated.

[0113]

【実施例】

実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

[0114]

<実施例1>

・ポリエステル樹脂No. 1100重量部

(プロポキシ化ビスフェノ ールAとフマール酸との縮合ポ リマー、

酸価:10.8mgKO H/g)

· 負 荷 電 性 制 御 剤 4 重量部

(ジーターシャリーブチル サリチル酸のアルミ化合物)

・下記化合物 (I I I I)5重量部

[0115]

【化10】

[Example]

Based on the Example, this invention is demonstrated in detail.

[0114]

<Example 1>

* Polyester-resin

No.

1

100 weight-parts

(The condensation polymer of propoxy-ized bisphenol A and a fumaric acid)

Acid value: 10.8 mgKOH/g

* Negative charge property controlling agent 4 weight-parts (Aluminum compound of a di- tertiary-butyl

(Aluminum compound of a di- tertiary-butyl salicylic acid)

* Following compound (III) 5 weight-parts

[0115]

[COMPOUND 10]



[0116]

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、 軸式押し出し機で溶融混練し、 冷却後ハンマーミルを用いて約 1~2 mm程度粗粉砕し、約 1~2 mm程度粗粉砕した。更に表もで微粉砕物を多分割分配で微粉砕物を多分割分配を得た。 重量平均径8.0μmのマゼンタカラートナー粒子を得た。

[0117]

一方、流動性向上剤及び帯電安定化剤として親水性酸化チタン微粉体(一次平均粒子径 $0.02 \mu m$ 、BET比表面積 $140 m^2/g$) $100 重量部に対して <math>n-C_4H_9-Si$ (OCH₃)3の20重量部を使用して表面処理し、一次平均粒子径 $0.02 \mu m$,疎水化度 70%の疎水性酸化チタン微粉体 A を得た。

[0118]

マゼンタカラートナー粒子100重量部と、疎水性酸化チタン微粉体A1.5重量部とを混合して、マゼンタカラートナー粒子表面に疎水性酸化チタン微粒子を有するマゼンタトナー1を調製した。

[0119]

上記マゼンタトナー1とシリコーン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子(平均粒径30μm)とを、トナー濃度が5重量%になる様に混合し、二成分系マゼンタ現像剤とし

[0116]

Said material is sufficiently pre-mixed with a Henschel mixer, it melt-kneads with a biaxial-type extruder, about 1 - 2 mm rough grinding is carried out using the hammer mill after cooling, subsequently, fine grinding was carried out with the pulverizer by the air-jet system.

Furthermore, a particle and a coarse powder are simultaneously removed for the obtained fine ground material strictly by the multifractioned classifier, the magenta colortoner particle of 8.0 micrometer weight mean diameters was obtained.

[0117]

On the other hand, as a fluidity improver and electrical charging stabilizer, with respect to 100 weight-parts of hydrophilic titanium-oxide fine powders of primary average particle diameter of 0.02 micrometers, 140 m2/g of BET specific surface areas, 20 weight-parts of n-C4H9-Si (OCH3)3 are used and surface-treated, the hydrophobic titanium-oxide fine powder A of primary average particle diameter of 0.02 micrometers and 70 % of the degrees of hydrophobization was obtained.

[0118]

100 weight-parts of magenta color-toner particles and hydrophobic titanium-oxide fine-powder A1.5 weight parts are mixed, the magenta toner 1 which has a hydrophobic titanium-oxide microparticle on a magenta color-toner particle surface was prepared.

[0119]

44/62

The magnetic ferrite carrier particle (mean particle diameter of 30 micrometers) surface coated by said magenta toner 1 and silicone resin is mixed so that a toner concentration may become 5weight%, it considered as the two-component-system magenta developing agent.



た。

[0120]

上記二成分系マゼンタ現像剤を 市販の普通紙フルカラー複写機 (カラーレーザー複写機CLC 700、キヤノン製)に導入して複写試験を行ったが、常温常 湿環境(23℃,60%)下 5万枚の耐久試験においても高い 像濃度が1.7~1.8と高い 画像濃度を示し、帯電特性においても初期変動も少なく約-2 gの間で安定的に推移した。

[0121]

5万枚耐久後の感光ドラム表面は、トナー融着によるフィルミングもみられず、この間、クリーニング不良も一度も発生しなかった。

[0122]

5万枚耐久複写でも定着ローラーへのオフセットは全く生じなかった。耐久後の定着ローラー表面を目視により観察したが、トナーによる汚染はなかった。

[0123]

5万枚耐久後の現像剤中のキャリア表面をSEMにて観察したところ、トナースペントはほとんど見られなかった。

[0124]

さらに、高温高湿環境(30℃,80%)下、及び低温低湿環境 (15℃,10%)下で5万枚 の耐久試験を行ったが、カブリ、

[0120]

Said two-component-system magenta developing agent was introduced in the commercially available copy-paper full-color copying machine (the color laser copying machine CLC700, Canon make), and reproduction was examined.

However, also in the endurance test of 50,000 sheets, an image density shows 1.7-1.8 and a high image density under the normal temperature ordinary-humidity environment (23 degrees-Celsius, 60 %), and also in the electrical charging quality, while initial-stage fluctuation was also small (about -22 mC/kg - -25 mC/kg), it changed stably.

[0121]

As for a photoconductive-drum surface after 50,000-sheet durability, a filming based on a toner melt is not seen, either, in the meantime, it did not produce a poor cleaning even once.

[0122]

Even with 50,000 sheets durable reproduction, an offset to a fixation roller was not produced at all.

The fixing roller surface of the durable back was observed by visual-observation.

However, there was no contamination by the toner.

[0123]

When 50,000 carrier surfaces in the developing agent of the durable back were observed in SEM, most toner spents were not seen.

[0124]

Furthermore, the endurance test of 50,000 sheets was performed under the high-humidity/temperature environment (30 degrees-Celsius, 80 %) and the low-humidity/temperature environment (15 degrees-



飛散等も発生せず、画像濃度も ほぼ安定に推移した。 Celsius, 10 %).

However, a fogging, scattering, etc. were not produced but the image density also changed almost stably..

[0125]

[0125]

As the evaluation method of a color reproduction image, there is the method of determining the quality of a color image by measuring the gloss on the surface of an image (glossiness).

that is, so that a gloss value is high, the image surface is flat, and it is judged as color quality of which glossy colorfulness is high.

Conversely, if a gloss value is low, it will be judged as a thing with the image surface where the dark colorfulness is scarce.

In Example 1, the gloss of contrast potential 300V was 21 %.

[0126]

グロス(光沢度)の測定には、 日本電色社製VG-10型光沢度計を用いた。測定にあたっV 度計を用いた。測定にあたっV にせットし、次で投光角度、 受光角度をそれぞれ60°に対力度を わせ、0点調整及び標準板を わせ、標準設定の後に試料台の に前記試料画像を置き、次に前記試料画像を 自色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を 単位で読みとった。

[0126]

The Nippon Denshoku VG-10 type glossmeter was used for the measurement of a gloss (glossiness).

It sets to a measurement by the voltage stabilizer first 6V, subsequently, a light-transmission angle and a light-reception angle are joined with 60 degrees, respectively, said sample image was put on the sample base after the standards setting, it measured by having further piled up white paper on three sheets using zero-point adjustment and a standard board, and the numerical value shown by the indicating part was read per %.

[0127]

得られた画像の色度は目標とするものが得られた。すなわちa = 75.2b = -2.3 L = 46.3であった。

[0127]

The targeted chromaticity of the acquired image was obtained.

Namely, it was a*=75.2b*=-2.3 L*=46.3.

[0128]

トナーの色調は1976年に国際照明委員会(CIE)で規格

[0128]

The color tone of a toner was quantitatively measured in 1976 based on the definition of a



された表色系の定義に基づき、 定量的に測定した。その際、画 像濃度は1.70に固定し、a、 b (a、b は色相と彩度を示 す色度)、L (明度)を測定し た。測定器にはX-Rite社 製分光測色計タイプ938を用 い、観察用光源はC光源、視野 角は2°とした。 colorimetric system by which specification was carried out in the international illumination committee (CIE).

An image density is fixed to 1.70 in that case, a*, b* (a* and b* are chromaticity which shows color-phase and colorfulness), and L* (brightness) was measured.

Using the spectroscopy-chromatometer type 938 made from X-Rite, the light source for an observation was set as C light source, and the viewing angle was set to 2 degree at the measuring device.

[0129]

さらにトランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像をオーバーヘッドプロジェクター (OHP) に投影したOHP画像の透明性も良好なものであった。

[0129]

The transparency of the OHP image which projected the color image further formed to the transparency film on the overhead projector (OHP) was also favorable.

[0130]

上記の実施例におけるOHP画像の透明性については、市販のオーバーヘッドプロジェクターを用いて、トランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像を投影して、以下の評価基準に基づいて評価した。

[0130]

About the transparency of the OHP image in said Example, the color image formed to the transparency film is projected using a commercially available overhead projector, it was evaluated based on the following evaluation criteria.

[0131]

(評価基準)

○:透明性に優れ、明暗ムラ も無く、色再現性も優れる。(良)

△:若干明暗ムラがあるものの、実用上問題ない。(可)

×:明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。(不可)

[0131]

(Evaluation criteria)

CIRCLE: Excelling in transparency, there is also no brightness-and-darkness nonuniformity and the color reproduction property is also excellent. (Good)

TRIANGLE: There is a brightness-and-darkness nonuniformity a little.

However, it is satisfactory practically. (good)

* : there is a brightness-and-darkness nonuniformity.

It is lacking in the color reproduction property. (improper)



[0132]

また得られたベタ画像(画像濃度1.70)の耐光性をJIS K7102にほぼ準じて確認したところ、400時間光照射後の画像もほぼ初期と同様の画像もほぼ初期と同様の画像 濃度(1.68)を示し、色相変化もほとんど見られなかった($\Delta E = 2.8$)。なお光源にはカーボンアークランプを使用した。

[0132]

Moreover, when the light resistance of the obtained contact print image (image density 1.70) is confirmed almost according to JIS K7102, the image after 400-hour light irradiation also shows image-density (1.68) similar to an initial stage almost, most color-phase changes were not seen (E(DELTA) = 2.8).

In addition, the carbon arc lamp was used to the light source.

[0133]

色相変化は下記式の△E値を求め定量的に評価した。

[0133]

The color-phase change calculated the E-value (DELTA) of the following formula, and evaluated it quantitatively.

[0134]

[0134]

【数2】

[Equation 2]

$$\Delta E = \left\{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \right\}^{1/2}$$

- Li* 光照射前の画像の明度
- a,*,b,* 光照射前の画像の色相と彩度を示す色度
- L₂* 光照射後の画像の明度
- a₂* ,b₂* 光照射後の画像の色相と彩度を示す色度

Image brightness before light irradiation.

Chromaticity expressing color phase and colorfulness of the image before light irradiation.

Image brightness after light irradiation

[0135]

[0135]

<Example 2>



化合物(I I I)に代えて、下 1, following formula (IV) 記式(IV)

<実施例2>実施例1で用いた It replaces with compound (III) used in Example

[0136]

[0136]

【化11】

[COMPOUND 11]

で示される化合物(IV)を用 いることを除いては実施例1と 同様にしてマゼンタトナー2を 調製した。

Except for using the compound (IV) shown now, the magenta toner 2 was prepared like Example

[0137]

実施例1と同様にして評価した ところ、高温高湿環境下及び低 温低湿環境下ともに良好な画像 安定性と帯電安定性を示した。 $\pm c, a = 73 b = 0$ =46.0であり、若干赤味に シフトしたものの、目標とする 色調の画像が得られた。

[0138]

<比較例1>実施例1で用いた

[0137]

When evaluated like Example 1, the bottom of a high-humidity/temperature environment and a low-humidity/temperature environment showed favorable image stability and electrical charging stability.

Moreover, it is a*=73 b*=0L*=46.0. It shifted to red tinge a little.

However, the image of a target color tone was acquired.

[0138]

<Comparative Example 1> It replaces with compound (III) used in Example

03/03/13

49/62

(C) DERWENT



化合物 (I I I) に代えて、C. I. Pigment Red 57:1を用いることを除いては、実施例1と同様にしてマゼンタトナー3を調製した。

1, and except for using C. I. Pigment Red 57:1, the magenta toner 3 was prepared like Example 1.

[0139]

実施例1と同様にして評価したところ、高温高湿環境下での初期帯電量が低く、これは用いた顔料中に含まれるCaイオンへの水の付加のためと推察している。

[0140]

また、a = 74 b = 2 L' = 45.0 であり、実施例1と比べると、赤味が強く、耐光性も劣っていた。

[0141]

く実施例3>実施例1で用いたポリエステル樹脂No.1に代えてル樹脂No.1に代えてポリエステル樹脂No.2(プロポキシ化ビスの縮らととではスクールAとフマール酸との解KOH/ター、を開いることを除いてンターを開いることを除いてンターを開いることを除いてンターを得た。実施例1と同様によって評価したとこで2000様によって評価になりで2000様によってであった。

[0142]

<実施例4>実施例1で用いたポリエステル樹脂No.1に代えて、ポリエステル樹脂No.3(プロポキシ化ビスフェノールAとフマール酸との縮合ポリ

[0139]

When it evaluates like Example 1, the initialstage electrical charging amount in a highhumidity/temperature environment is low, and this guesses for addition of the water to Ca ion contained in the used pigment.

[0140]

Moreover, it is a*=74 b*=2 L*=45.0. Compared with Example 1, red tinge was strong and was also deteriorating the light resistance.

[0141]

<Example 3>

It replaces with polyester-resin No. 1 used in Example 1, except for using polyester-resin No. 2 (the condensation polymer of propoxy-ized bisphenol A and a fumaric acid, an acid value: 4.0 mgKOH/g), the magenta toner 4 was obtained like Example 1.

When evaluated like Example 1, an image density began to reduce from about the 20000th sheet by the durability in a low-humidity/temperature environment.

However, it was in the practical use level.

[0142]

<Example 4>

It replaces with polyester-resin No. 1 used in Example 1, and except for using polyester-resin No. 3 (the condensation polymer of propoxyized bisphenol A and a fumaric acid, an acid value: 20.2 mgKOH/g), the magenta toner 5



マー、酸価: 20.2 mg KO H/g) を用いることを除いては、実施例1と同様にしてマゼンタトナー5を得た。実施例1と同様にして評価したところ、高温高湿環境下で若干帯電量が低下したものの、画像上問題は発生しなかった。

was obtained like Example 1.

When evaluated like Example 1, the electrical charging amount reduced a little in the high-humidity/temperature environment.

However, the image top problem was not produced.

[0143]

<比較例2>実施例1で用いたポリエステル樹脂No.1に代えてル樹脂No.1に人名で開発の出た。 1、8 mg KOH/ 2 を使用よることをはいてはからではない。 1000年に環境では、1000年に関連では、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においるでは、1000年においる。

[0143]

<Comparative Example 2>

It replaces with polyester-resin No. 1 used in Example 1, and except for using polyester-resin with an acid value of 1.8 mgKOH/g No. 4, the magenta toner 6 was obtained like Example 1. When evaluated like Example 1, it was satisfactory especially in the normal temperature ordinary-humidity environment. However, in the durability in lowhumidity/temperature environment, image density reduces from about the 10000th sheet, and fogging began to produce a little.

[0144]

く比較例3>実施例1で用いた ポリエステル樹脂No.1に/gを がリエステル樹脂No.1に/gを がリエステル樹脂No.は/gを がリエステル樹脂いてゼンとの 使用とをしてが がはないででは、ターの では、ターの では、アーの のに、アーの の

[0144]

Comparative Example 3>

It replaces with polyester-resin No. 1 used in Example 1, and except for using polyester-resin No. 5 with an acid value of 28 mgKOH/g, the magenta toner 7 was obtained like Example 1. When evaluated like Example 1, the image density of an initial stage was high and it was favorable also in multiple-sheets durability in the normal temperature ordinary-humidity environment.

However, in a high-humidity/temperature environment, the electrical charging amount of a magenta toner reduces gradually, an image density raises in connection with it, scattering and a fogging began to produce a little.

[0145]

[0145]



<比較例4>実施例1で用いた ポリエステル樹脂No. 1に代 えて、スチレン-n-ブチルア クリレート共重合体No.6(M w:3万、Mn:9000、酸 価: 0 m g K O H / g) を結着 樹脂として用いることを除いて は、実施例1と同様にしてマゼ ンタトナー8を調製した。実施 例1と同様にして評価したとこ ろ、各環境下において良好な結 果が得られたが、実施例1のマ ゼンタトナーと比較してイエロ ートナー及びシアントナーとの 混色性に劣っていた。すなわち、 彩度及び明度の高いレッド及び ブルーの画像が得られなかっ た。

[0146]

<比較例5>実施例1で用いた化合物(III)に代えて、C.I.PigmentRed5を用いることを除いては、prode6を開いることを除いてはンタトンの様にしてマゼンタと同様にしてが悪価したところが悪いせいか、prode6を開いる画像となってしまった。

[0147]

< 比較例 6 > 実施例 1 で用いた化合物 (III) に代えて、C. I. Pigment Red 170 を用いることを除いては、実施例 1 と同様にしてマゼンタトナー 10 を調製した。実施例 1 と同様にして評価したとあり、高温高湿下における帯電量が低下し、それにともなって

<Comparative Example 4>

It replaces with polyester-resin No. 1 used in Example 1, if it removed using styrene-n-butylacrylate copolymer No. 6 (Mw: 30,000, Mn:9000, acid-value:0 mgKOH/g) as binder resin, the magenta toner 8 was prepared like Example 1.

When evaluated like Example 1, the favorable result was obtained in each environment.

However, compared with the magenta toner of Example 1, it was deteriorating to color-mixture property with a yellow toner and a dicyanogen toner.

That is, the high red and the blue image of colorfulness and the brightness were not acquired.

[0146]

<Comparative Example 5>

It replaces with compound (III) used in Example 1, and except for using C. I.Pigment Red 5, the magenta toner 9 was prepared like Example 1.

Because the pigment dispersion in a polyester resin is bad when it evaluates like Example 1, it is the image which lacks in OHP transparency.

[0147]

<Comparative Example 6>

It replaces with compound (III) used in Example 1, and except for using C. I.Pigment Red 170, the magenta toner 10 was prepared like Example 1.

When it evaluates like Example 1, the electrical charging amount under high-humidity/temperature reduces, an image density raises in connection with it, scattering and a fogging began to arise.



画像濃度が上昇し、飛散及びカブリが生じはじめた。また、 a° = 73 b° = 2 L° = 44.0 であり、実施例1と比較して色調もやや赤味にシフトしていた。

Moreover, it is a*=73 b*=2 L*=44.0. It shifted to color tone mist or red tinge compared with Example 1.

[0148]

<実施例 5 >実施例 1 で用いた 疎水性酸化チタン微粉体 A に代えて、親水性のアルミナ微粉体 (一次平均粒径: 0.02μ m、BET比表面積: $130 m^2/g$) $100 重量部に対して<math>H_3$) 3 0.0 = 10 0.0 = 1

[0149]

各環境下において良好な耐久性 を示し、耐光性、色相ともに実 施例1とほぼ同じ傾向を示し た。

[0150]

<br

[0148]

<Example 5>

It replaces with the hydrophobic titanium-oxide fine powder A used in Example 1.

Except for having used the hydrophobic alumina fine powder B of 0.02 micrometer of primary particle diameters, and 70 % of the degrees of hydrophobization which used 17 weight-parts (OCH3) of iso-C4H9-Si3, and surface-treated it to 100 weight-parts (primary mean particle diameter: 0.02 micrometer, BET-specific-surface-area:130 m2/g) of hydrophilic alumina fine powders, the magenta toner 11 is prepared like Example 1, it evaluated like Example 1.

[0149]

Favorable durability is shown in each environment, the light resistance and the color phase showed Example 1 and a nearly identical inclination.

[0150]

<Comparative Example 7>

It replaces with the hydrophobic titanium-oxide fine powder A used in Example 1.

Except for having used the hydrophobic silica fine powder C of primary particle diameter 0.007 micrometers, and 65 % of the degrees of hydrophobization which used 20 weight-parts of hexamethyldisilazanes and surface-treated them to 100 weight-parts of hydrophilic silicas (primary mean particle diameter: 0.007 micrometer, BET-specific-surface-area:380 m2/g), the magenta toner 12 is prepared like Example 1, it evaluated like Example 1.

The electrical charging amount of a toner



begins to increase from the hit which passed over the 2000th sheet in the durability in a low-humidity/temperature environment, and an image density reduces, durability was interrupted for the 5000th sheet.

Moreover, in the durability in a high-

Moreover, in the durability in a highhumidity/temperature environment, since the electrical charging amount of a toner begins to have reduced gradually and toner scattering and a fogging began to have been conspicuous, similarly durability was interrupted for the 5000th sheet.

[0151]

く実施例 6 > 実施例 1 で用いた 化合物 (III) に代えて、下記構造の C. I. Pigment Red 31 を用いることを除いては、実施例 1 と同様にしてがりた。実施例 1 と同様にしてもの。実施例 1 と同様にしてもの。実施例 1 に比べてやや青まにシフトしているものの、実用レベルのトナーが得られた。

[0151]

<Example 6>

It replaces with compound (III) used in Example 1, and except for using C.I.Pigment Red 31 of the following structure, the magenta toner 13 was prepared like Example 1.

When evaluated like Example 1, it is a*=74 b*=-5.0 L*=45.0.

Compared with Example 1, it shifts to blueness a little.

However, the toner of a practical use level was obtained.

[0152]

[0152]

【化12】

[COMPOUND 12]

C.I.Pig.Red 31



[0153]

<実施例7>実施例1で用いた 化合物(III)に代えて、下 記構造のC.I.PigmentRed184を用いるこ tRed184を用いるこ を除いては、実施例1と同様にして、 実施例1と同様にした。 実施例1と同様にして、 で、実施例1とにした。 で、実施例1に比べてやかまり、 にシフトしているものの、 実用レベルのトナーが得られた。

[0154]

【化13】

[0153]

<Example 7>

It replaces with compound (III) used in Example 1, except for using C.I.Pigment Red 184 of the following structure, it is made to be the same as that of Example 1, the magenta toner 14 was prepared.

When it is evaluated like Example 1, it is $a^*=74$ $b^*=-0.9$ $L^*=46.0$.

Compared with Example 1, it shifts to red tinge a little

However, the toner of a practical use level was obtained.

[0154]

[COMPOUND 13]

C.I.Pig.Red 184

$$\bigcirc \bigcap_{H \to C} \bigcap_{O} \bigcap_{H \to C} \bigcap_{O} \bigcap_{O} \bigcap_{H \to C} \bigcap_{O} \bigcap$$

[0155]

<実施例8>実施例1で用いた 負帯電性制御剤を抜いたことを 除いては、実施例1と同様にし てマゼンタトナー14を調製し た。実施例1と同様にして評価 したところ、実施例1に比べて、 やや帯電安定性に欠け、濃度変 動が大きいものの、実用レベル

[0155]

<Example 8>

If it removed having extracted the negative electric controlling agent used in Example 1, the magenta toner 14 was prepared like Example 1. When it evaluates like Example 1, compared with Example 1, shortage and fluctuation of concentration are a little large at electrical charging stability.

However, the toner of a practical use level was



のトナーが得られた。

obtained.

[0156]

各実施例及び比較例のトナー構成を表1に、及び評価結果を表 2に示す。 [0156]

Table 1 and an evaluation result are shown for the toner composition of each Example and a Comparative example in Table 2.

[0157]

[0157]

【表1】

[Table 1]

	結菪樹脂			若色剤		外版剂			
	種類		波価 OH/g)	種類	量	負荷電制御剤	稱類	量) /- 粒子0 重量平均径
実施例1	ポリエステル樹脂	No. t	10.8	化合物 (皿)	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体 A	1.5 萬量部	8.0 µ m
実施例2	ポリエステル樹脂	No. 1 1	10.8	化合物 (IV)	5 重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 µ m
比較例1	ポリエステル樹脂	No.1	10.8	C.I.Pig.Red 57:1	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 μm
実施例3	ポリエステル樹脂	Na.2	4.0	化合物(皿) .	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5 宜量部	8.0 μ m
実施例4	ポリエステル樹脂	No.3 2	20.2	化合物(皿) ,	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体 A	1.6 重量部	8.0 µ m
比較例2	ポリエステル樹脂	No.4	1.8	化合物(Ⅲ)	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン凝粉体 A	1.5 重量部	8.0 µ m
比較例3	ポリエステル樹脂	No.5 2	28.0	化合物 (皿)	5重量部	4重量都	球水性酸化チタン級粉体A	1.5 重量部	8.0 µ m
比較例4	スチレンーアクリル系樹脂	Na G	0	化合物(皿)	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 μ m
比較例 5	ポリエステル樹脂	No. 1 1	10.8	C.L.Pig.Red 5	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 μ m
比較例6	ポリエステル樹脂	No. 1 1	8.01	C.I.Pig.Red 170	5重量部	4 重量部	疎水性酸化チタン微粉体 A	1.5重量部	8.0 μ m
実施例5	ポリエステル樹脂	No. 1 1	8.01	化合物(Ⅲ)	5重量部	4重量部	疏水性アルミナ微粉体B	1.5重量部	8.0 µ m
比較例7	ポリエステル樹脂	No. 1 1	8.0	化合物 (皿)	5重量部	4重量部	疎水性シリカ微粉体C	1.5重量部	8.0 µ m
実施例6	ポリエステル樹脂	No. 1 1	8.0	C.I.Pig.Red 31	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5 重量部	8.0 µ m
実施例7	ポリエステル樹脂	No.1 1	8.0	C.I.Pig.Red 184	5重量部	4重量部	疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 μ m
実施例8	ポリエステル機能	No. 1 1	0.8	化合物(皿)	5重量部		疎水性酸化チタン微粉体A	1.5重量部	8.0 μ m

Row (left to right): Binder Resin (Type Oxidation (mgKOH/g)), Coloring Agent (Type Amount), Negative charge control material, External Additive (Type Amount), Average diameter of toner particles

Column 1 (top to bottom): Example 1, Example 2, Comparative Example 1, Example 3, Example 4, Comparative Example 2, Comparative Example 3, Comparative Example 4, Comparative Example 5, Comparative Example 6, Example 5, Comparative Example 7, Example 8



Column 2 (top to bottom): polyester resin No. 1 10.8, polyester resin No. 1 10.8, polyester resin No. 1 10.8, polyester resin No. 2 4.0, polyester resin No. 3 20.2, polyester resin No. 4 1.8, polyester resin No. 5 28.0, styrene acrylic resin No. 6 0, polyester resin No. 1 10.8, polyester resin No. 1 10.8

Column 3 (top to bottom): compound (III) 5 weight parts, compound (IV) 5 weight parts, C.I. Pig. Red 57:1 5 weight parts, compound (III) 5 weight parts, C.I.Pig.Red 5 weight parts, C.I.Pig.Red 170 5 weight parts, compound (III) 5 weight parts, compound (III) 5 weight parts, C.I.Pig.Red 31 5 weight parts, C.I.Pig.Red 184 5 weight parts, compound (III) 5 weight parts

Column 4 (top to bottom): 4 weight parts, 4 weight parts

Column 5 (top to bottom): lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic alumina fine powder B 1.5 weight parts, lipophilic silica fine powder C 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts, lipophilic titanium oxide fine powder A 1.5 weight parts.

[0158] \

[0158]

【表2】

[Table 2]

	高温高湿環境下				低温低温	耐	OHP	色	
	摩擦带電量	画像過度	カブリ	トナー	摩擦带電景	画像過度	光性	透明性	色再現性
	(mC/kg)		-	飛散	(mC/kg)		L	翟	萑
実施例1	-20~-22	1.6~1.8	0	0	- 25~- 28	1.6~1.8	優	0	0
実施例2	-20~-22	1.6~1.8	0	0	- 25~- 28	1.6~1.8	優	0	0
比較例1	-17~-21	1.6~1.9	×	Δ	- 24~- 27	1.5~1.8	悪い	0	×
実施例3	-20~-22	1.6~1.8	0	0	- 25~- 30	1.5~1.8	優	0	0
実施例4	- 18~- 22	1.6~1.9	0	0	- 25~- 27	1.6~1.8	優	0	0
比較例2	-23~-25	1.5~1.7	Δ	0	-27~-33	1.4~1.6	優	Δ	0
比較例3	- 1823	1.6~1.9	×	Δ	- 29~-31	1.5~1.7	優	0	0
比較例4	- 20~- 24	1.4~1.6	0	0	- 27~- 34	1.4~1.6	良	×	Δ
比較例5	-20~-23	1.5~1.7	0	0	- 25~ 28	1.6~1.8	良	Δ	0
比較例6	- 18~-21	1.6~1.9	×	Δ	- 25~ - 27	1.5~1.7	悪い	×	Δ
実施例5	-20~-22	1.6~1.8	0	0	- 24~- 28	1.6~1.8	優	0	©
比較例7	*-15~-22	* 1.5~1.9	* ×	* ×	*-24~-36	* 1.3~1.8	* 普通	0	0
実施例6	- 20~- 23	1.6~1.8	0	0	- 26~- 29	1.5~1.8	優士	··O .	· O -
実施例7	-20~-22	1.5~1.8	0	0	- 25~ - 28	1.6~1.8	優	0	0
実施例8	- 18~- 22	1.6~1.9	0	0	- 24~- 28	1.6~1.8	優	0	0

(1) カブリ: 非画像部の状態	(2) トナー飛散: 復写機内の	(3) 耐光性:	(4) 色再現性…画像部	*:耐久枚数
を目視で判断	状態を目視		を目視	5000枚
©…優 ○…良 △…普通 ×…盛い	で判断 ②…優 へ 〇…良 ム…曾面 ×…無い	優:200時間限射後でも 退色しない 良:100時間照射後でも 退色しない 男の:60時間限射で退色	で判断 ②・・・侵 ○・・・良 △・・・普通 ×・・・・要い	um (1

Row (left to right): In high temperature high humidity environment (friction charge amount (mC/kg), image density, light resistance, OHP transparency, color reproduction

Column 1 (top to bottom): Example 1, Example 2, Comparative Example 1, Example 3, Example 4, Comparative Example 2, Comparative Example 3, Comparative Example 4, Comparative Example 5, Comparative Example 6, Example 5, Comparative Example 7, Example 6, Example 7, Example 8

Column 8 (top to bottom): excellent, excellent, poor, excellent, excellent

- (1) Blurring: The condition of the non-image part was judged visually. excellent, good, normal, poor
- (2) Toner scattering: The condition inside the camera was judged visually. Excellent, good, normal, poor
- (3) Light resistance:



Excellent: It does not discolor even after 200-hour irradiation. Good: It does not discolor even after 100-hour irradiation.

Poor: It discolors after 60-hour radiation.

(4) Color reproduction...The image part was judged visually. excellent, good, normal, poor

*Durable number of sheets 5000 sheets.

[0159]

[0159]

【発明の効果】

本発明のマゼンタトナーは、特 定のポリエステル樹脂を結着樹 脂として用い、マゼンタ着色剤 としてβーナフトール誘導体で ある化合物(I)を含有するマ ゼンタカラートナー粒子に、疎 水化処理された特定の平均一次 粒径の酸化チタン微粉体又はア ルミナ微粉体が外添されている ことから、良好な色相を示し、 優れた色再現性を有し、高温高 湿環境下でのトナーの摩擦帯電 量の低下が抑制され、かつ、低 温低湿環境下での摩擦帯電量の 過大が抑制され、環境安定性に 優れており、また定着されたマ ゼンタ画像の耐光性に優れた画 像を形成することが可能であ る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のマゼンタトナーを用い る画像形成装置の一例を示す概 略断面図である。

【図2】

トナー及び外添剤の摩擦帯電量 を測定するための装置の概略図

[EFFECT OF THE INVENTION]

A specific polyester resin is used for the magenta toner of this invention as binder resin, to the magenta color-toner particle which contains the compound (I) which is a (beta)naphthol derivative as a magenta coloring agent, from the hydrophobization-treated titanium-oxide fine powder or alumina fine powder of a specific average-primary particle size being added externally, a favorable color phase is shown, it has the outstanding color reproduction property, a reduction of the friction electrical charging amount of the toner in a high-humidity/temperature environment suppressed, and the fault size of the friction electrical charging amount in humidity/temperature environment suppressed, it excels in environmental stability, moreover, the image excellent in the light resistance of the magenta image on which it fixed can be formed.

[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

[FIG.1]

It is outline sectional drawing which shows an example of the image forming device using the magenta toner of this invention.

[FIG.2]

It is the schematic of the apparatus for measuring a toner and the friction electrical



である。

charging amount of an external additive.

	**			=370		- 3
	///:		717	=	HH	
1	450	묶	v	m III.	нл	

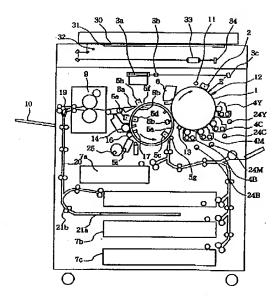
- 51 吸引機
- 52 測定容器
- 53 スクリーン
- 54 フタ
- 5 5 真空計
- 56 風量調節弁
- 57 吸引口
- 58 コンデンサー
- 5 9 電位計

【図1】

[EXPLANATION OF DRAWING]

- 51 Attraction machine
- 52 Measuring container
- 53 Screen
- 54 Lid
- 55 Vacuum gauge
- 56 Air-quantity controlling valve
- 57 Suction opening
- 58 Capacitor
- 59 Electrometer

[FIG.1]



[図2]

[FIG.2]

